

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-078163
 (43)Date of publication of application : 22.03.1996

(51)Int.CI. H05B 33/14
 C09K 11/06
 G09F 9/30
 H05B 33/10
 H05B 33/22

(21)Application number : 06-239348
 (22)Date of filing : 07.09.1994

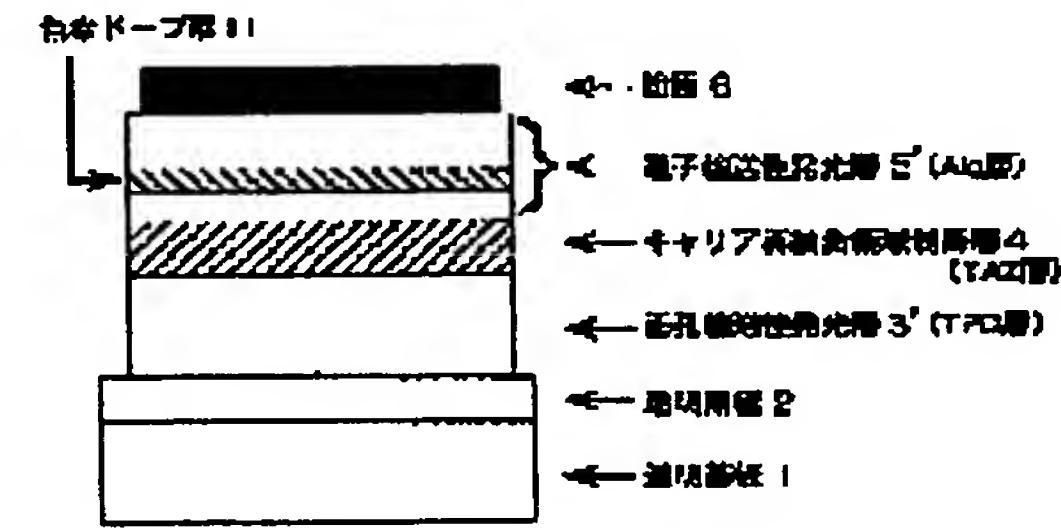
(71)Applicant : KEMIPURO KASEI KK
 (72)Inventor : KIDO JUNJI
 FUKUOKA NAOHIKO

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a stable light emitting layer without using solution application method by inserting a carrier recombining area control layer between a hole transport layer and an electron transport layer.

CONSTITUTION: A glass base 1 is coated with an ITO 2. A hole transport light emitting layer 3' having hole transporting property and a light emitting peak in blue violet area is evaporated thereon. A carrier recombining area control layer 4 is evaporated under vacuum, and a first electron transporting light emitting layer 5' having electron transporting property and a light emitting peak in insulating area is formed. A pigment dope layer 11 having a light emitting peak in red area is evaporated under vacuum, and the second electron transporting light emitting layer 5' is again evaporated thereon. Finally, Mg and Ag are evaporated as a cathode electrode 6. In such an organic electroluminescent element, a DC voltage is applied with the ITO as an anode 2 and Mg:Ag as the cathode 6. A white emission having emission peaks in blue, green and red areas can be taken out.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	21.06.2001
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	05.08.2003
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	
[Date of registration]	
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-78163

(43)公開日 平成8年(1996)3月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
H 05 B 33/14				
C 09 K 11/06	Z	9280-4H		
G 09 F 9/30	3 6 5	D 7426-5H		
H 05 B 33/10				
33/22				

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全15頁)

(21)出願番号 特願平6-239348

(22)出願日 平成6年(1994)9月7日

(71)出願人	390004662 ケミプロ化成株式会社 兵庫県神戸市中央区御幸通4丁目2番20号
(72)発明者	城戸 淳二 奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3
(72)発明者	福岡 直彦 兵庫県神戸市東灘区住吉東町2-5-22
(74)代理人	弁理士 友松 英爾 (外1名)

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製法

(57)【要約】

【目的】 溶液塗布法を用いなくても安定な発光層を形成できる新規な素子構造をもつ有機エレクトロルミネッセンス素子の提供。

【構成】 一対の電極間に、異なる発光色を有する電子輸送性発光層と正孔輸送性発光層とをキャリア再結合領域制御層を挟んで積層した有機エレクトロルミネッセンス素子であって、素子からの発光スペクトルが可視光の青色領域、緑色領域および赤色領域を含み、電子輸送性発光層と正孔輸送性発光層の両方の発光が総合された発光色が白色である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一对の電極間に、異なる発光色を有する電子輸送性発光層と正孔輸送性発光層とをキャリア再結合領域制御層を挟んで積層した有機エレクトロルミネッセンス素子であって、素子からの発光スペクトルが可視光の青色領域、緑色領域および赤色領域を含み、電子輸送性発光層と正孔輸送性発光層の両方の発光が総合された発光色が白色である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記キャリア再結合領域制御層が、キャリアの再結合が正孔輸送性発光層と電子輸送性発光層の両方でおこるのに適した厚みを有する層である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 前記正孔輸送性発光層および/または電子輸送性発光層が、発光の白色度を改善する色素によりドーピングされたものである請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 基板上に電極、正孔輸送性発光層、キャリア再結合領域制御層、電子輸送性発光層および陰極をいずれも真空蒸着法および/またはスパッタリング法により順次形成することを特徴とする請求項1、2または3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、平面光源や表示素子に利用される有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 発光層が有機薄膜から構成される有機エレクトロルミネッセンス素子は低電圧駆動の大面積表示素子を実現するものとして注目されている（例えば、図6参照）。素子の高効率化にはキャリア輸送性の異なる有機層を積層する素子構造が有効であり、正孔輸送層に低分子芳香族アミン、電子輸送性発光層にアルミキレート錯体を用いた素子が報告されている〔C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., 51, p. 913 (1987)〕。この素子では10V以下の印加電圧で1000cd/m²の実用化に十分な高輝度を得ている。

【0003】しかし、前述のような発光層が単一の材料からなる有機エレクトロルミネッセンス素子では発光層が単色の発光であり、二つ以上の異なる発光中心からの発光を得ることはできない。

【0004】この問題は発光層に発光層構成材料と異なる発光色を有する色素を極微量（0.2~0.5mol%）部分的にドープすることによって解決できる。Tang（Tang）らは前述の二層構造素子の発光層であるアルミキレート層を真空蒸着法によって形成する段階で、赤色発光を示す色素を共蒸着することによってドープし、そのドープ位置およびドープ量を制御することに

よって、一つの素子からアルミキレートからの緑色及びドーバント色素の赤色の発光を得ることに成功している〔C. W. Tang, J. Appl. Phys., 65, p. 3610 (1989)〕。しかしながら、ホスト材料であるアルミキレート錯体が緑色発光体であることから、より励起エネルギーの高い青色発光はアルミキレート層を色素でドープすることでは得られず、したがって白色発光も得られない。

【0005】この問題を解決すべく、本発明者の1人は青色発光を示す正孔輸送性のポリマーを発光層とし、これに青色、緑色および赤色発光色素をドープすることにより、白色発光を得るのに成功している〔J. Kid o, Appl. Phys. Lett., 64, p. 815 (1994)〕。この素子は図7に示すように、透明ガラス基板1上に、ITO電極（陽極）2、青色、緑色および赤色の発光色素（青色の1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン発光色素、緑色のクマリン-6発光色素、および赤色のDCM1発光色素）をボリ（N-ビニルカルバゾール）層にドープして得られたポリマー発光層7、真空蒸着法により形成された1, 2, 4-トリアゾール誘導体による正孔プロック層3、アルミキレートによる低分子電子輸送層5および陰極6より構成されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 素子の各層の形成手段としては、真空蒸着法、溶液塗布法（ディップコーティング）、あるいは両者の併用などが存在するが、溶液塗布法を用いると発光層への不純物の混入や発光層表面への大気中のガス分子の吸着などが発生し、素子の劣化原因となる。前記文献の素子構造では、一つの層に青色、緑色、赤色の発光色素を存在させて、この合成光により白色発光を得なければならないため、1つのホスト材料に最低2つの色素をドーピングしなければならず、この3成分は同時に真空蒸着させることは技術的に非常に困難であり、安定な三成分系発光層を形成することができない。そのため前記文献の素子を作製するにあたっては、問題はあるものの溶液塗布法を採用せざるを得なかったのである。そこで、本発明の目的は、溶液塗布法を用いなくても安定な発光層を形成できる新規な素子構造をもつ有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する点にある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するための、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、溶液塗布法を用いないで製造できるように、正孔輸送層と電子輸送層の間にキャリア再結合領域制御層を挿入した構造を有することを特徴としている。そして、この素子構造において、発光が正孔輸送層と電子輸送層の両方から得られ、可視光領域を広くカバーする白色発光を高い発光効率、発光輝度で得るのに大いに有効であることを

見いたし本発明を完成するにいたった。

【0008】本発明の第一は、一対の電極間に、異なる発光色を有する電子輸送性発光層と正孔輸送性発光層とをキャリア再結合領域制御層を挟んで積層した有機エレクトロルミネッセンス素子であって、素子からの発光スペクトルが可視光の青色領域、緑色領域および赤色領域を含み、それが総合された発光色は白色である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0009】本発明の第二は、基板上に電極、正孔輸送性発光層、キャリア再結合領域制御層、電子輸送性発光層および陰極をいずれも真空蒸着法および／またはスパッタリング法により順次形成することを特徴とする請求項1、2または3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製法に関する。各層をすべて真空蒸着あるいはスパッタリングで行うこともできるが、各層毎に真空蒸着にしたり、スパッタリングにしたりすることもできる。図1のaに示すような一般的な有機エレクトロルミネッセンス素子では陽極すなわち正孔注入電極（透明陽極）2から正孔が有機層（正孔輸送層）2へ注入され、陰極6すなわち電子注入電極（陰極）6から電子が有機層（電子輸送性発光層）5へ注入される。電子輸送性発光層5'を発光層として機能し、正孔輸送層3を陽極2と電子輸送性発光層5'の間に挿入した二層型素子である場合、図1に示したように、陽極2から注入された正孔は正孔輸送層3を通り、また陰極6から注入された電子は電子輸送性発光層5'を通り、いくらか正孔輸送性も有する発光層5'中の界面付近で両キャリアは再結合する。この場合、生じた励起子は約200Å拡散した後、発光に至る。

【0010】本発明においては、正孔輸送性発光層3' と電子輸送性発光層5' の間にキャリア再結合領域制御層4として電子輸送性のキャリア再結合領域制御層4を挿入することにより、電子輸送性発光層5'への正孔の注入量を制限し、キャリア再結合を電子輸送性発光層5'に限らず正孔輸送性発光層3' 中でも行わせるものである。

【0011】図2に示したように、電子輸送性かつ高い励起エネルギー準位を有する材料をキャリア再結合領域制御層4として正孔輸送層3と電子輸送性発光層5'間に挿入し、挿入したキャリア再結合領域制御層4の膜厚を変化させることによって、キャリアの再結合領域（+ - 表示部分）を電子輸送性発光層5'中（図2a）から正孔輸送性発光層3'中（図2c）へと自由に制御することができる。すなわち、電子輸送性が高く、正孔輸送性の低い材料をキャリア再結合領域制御層4として電子輸送性発光層5' と正孔輸送性発光層3' の間に挿入した場合、キャリア再結合領域制御層4を厚くすると（図2c）、この層を通して正孔輸送が行われず、キャリアの再結合は正孔輸送性発光層3' 中のみで起こり、電子輸送性発光層5' では発光しないケースが発生する。一

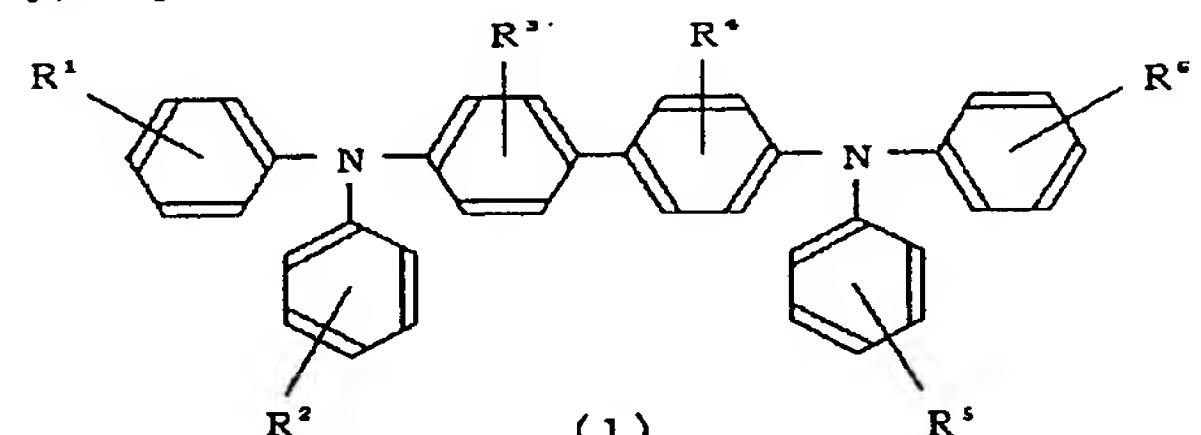
方、キャリア再結合領域制御層4が薄すぎる（図2a）と、正孔はすべて電子輸送性発光層5'まで輸送されてしまい、正孔輸送性発光層3'では発光しない場合が生ずる。これを適切な厚さにする（図2b）と、ある程度正孔も輸送されるようになり、キャリアの再結合が正孔輸送性発光層3' と電子輸送性発光層5'の両方で起こるようになることができる。

【0012】したがって、適切な膜厚のキャリア再結合領域制御層4を電子輸送性発光層5' と正孔輸送性発光層3'間に挿入することにより、電子輸送性発光層と正孔輸送性発光層からの発光を得ることができる（図2b）。そして、素子からの発光は電子輸送性発光層からの発光と正孔輸送性発光層からの発光の総和となり、発光スペクトルは幅の広いものとなる。ここで、素子からの発光が可視光領域の光を部分的に欠き、白色でない場合、その欠いた部分に発光を有する色素を、電子輸送性発光層あるいは正孔輸送性発光層の一部に、第三の発光中心としてドープすると、電子輸送性発光層中あるいは正孔輸送性発光層中で生成した励起子の拡散、あるいはキャリアのトラップによって、ドープした色素も励起され発光する。

【0013】よって、電子輸送層と正孔輸送層からの発光の総和が、白色でない場合も、ドーバント色素を電子輸送性発光層あるいは正孔輸送性発光層中にドープして加色することにより、可視光領域を広くカバーする白色発光となる。この場合、同様の効果は電子輸送性発光層あるいは正孔輸送性発光層を発光色の異なる二種類の材料の積層型としても得られる。以上のように、本発明は、前述の層構成を採用することにより製造工程中に溶液塗布工程を全く含まないで白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子を作製することができる。

【0014】正孔輸送性発光層を構成するホスト材料としては、正孔輸送性と蛍光性を有しておれば低分子に限定されず、真空蒸着あるいはスパッタリングが可能な高分子でも使用できる。前者の低分子材料としては、下記の一般式（1）

【化1】

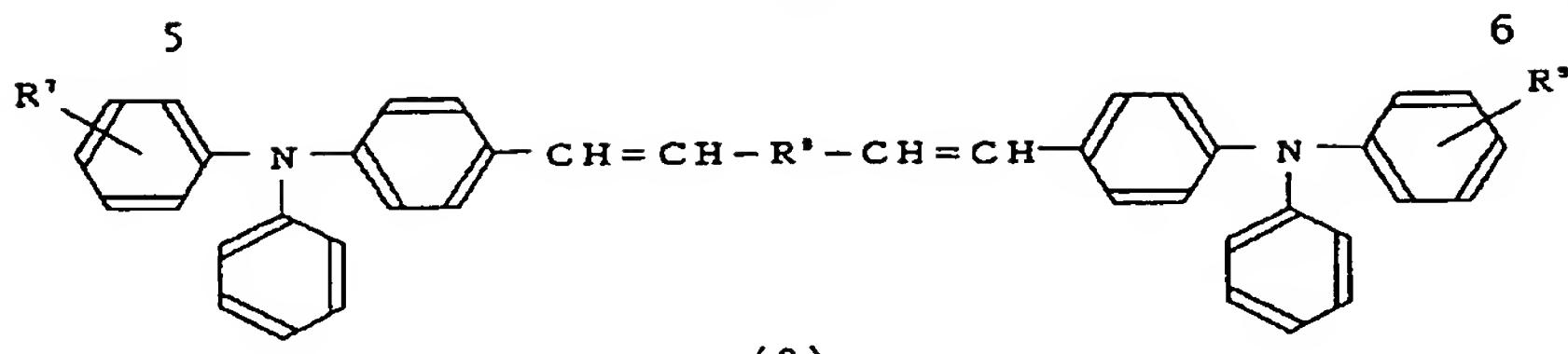


（式中、R¹～R⁸は同一でも異なっていてもよく、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、アミノ基等を示す）で表される芳香族アミン及びその誘導体が挙げられる。

【0015】また、下記の一般式（2）

【化2】

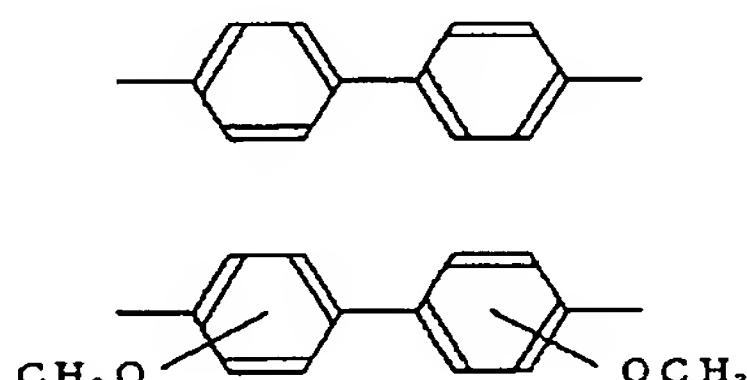
(4)



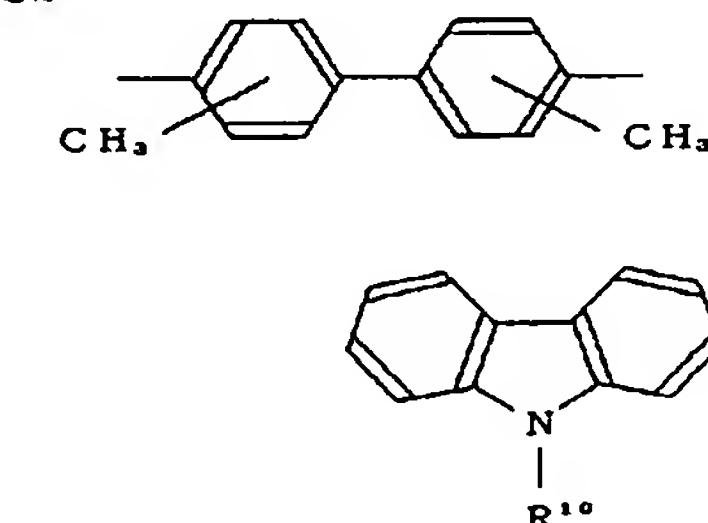
(2)

(式中、R' と R'' は同一でも異なっていてもよく、水素、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、フェニル基を示し、R'' は、

【化3】

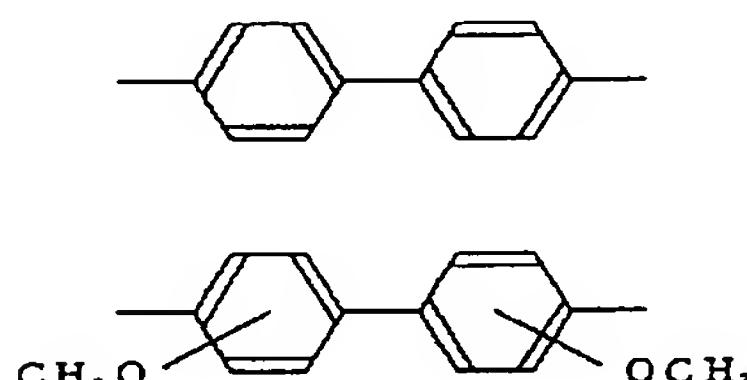


または

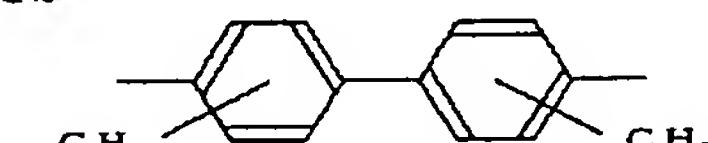


(式中、R'' は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基を示し、R''' は、

【化5】



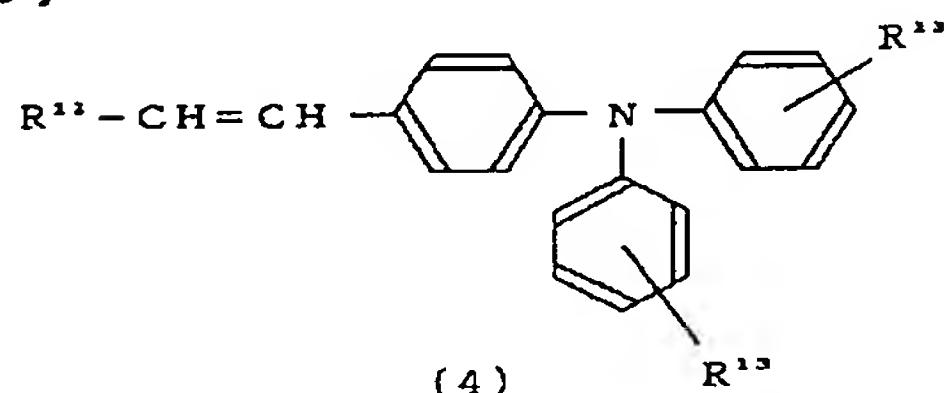
または



を示す) で示される化合物、

【0017】 または一般式 (4)

【化6】



* を示す) で示される化合物、
【0016】 下記の一般式 (3)
【化4】

10

20

*

(3)

あり、R''' は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基またはアルコキシ基である) で示される化合物が挙げられる。

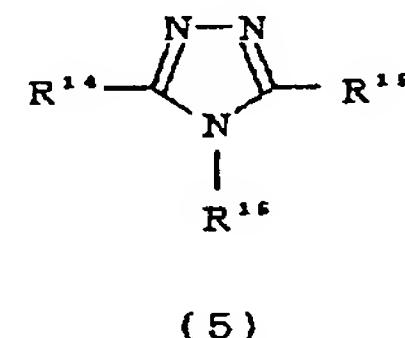
【0018】 ここでアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基等が挙げられ、置換基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、ハロゲン等が挙げられる。

【0019】 また、後者の高分子材料としては、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、およびトリフェニルアミン基を主鎖または側鎖に有するポリマー等があげられる。

【0020】 前記正孔輸送層の膜厚は特に限定されないが、十分な発光輝度を得るため 300 ~ 1000 Å 程度が好ましい。

【0021】 キャリア再結合領域制御層を構成する材料としては、ホール輸送性が低く、高い電子輸送性と高い励起エネルギーレベル、すなわち青色もしくは青色より短波長側に発光スペクトルを有する一般式 (5)

【化7】

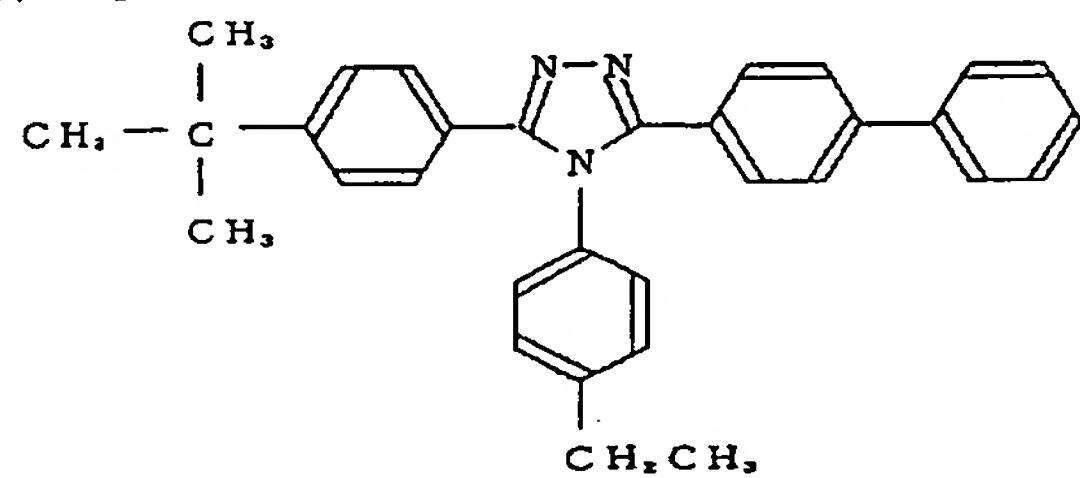


(上記式中、R''' は置換基を有してもよいアリール基で 50

(上記式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は置換基を有してもよいアリール基で、それぞれ同一でも異なっていてもよい)で表される1, 2, 4-トリアゾール誘導体である。ここでアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基等が挙げられ、置換基としては、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、シアノ基等が挙げられる。

【0022】特に、下記式の

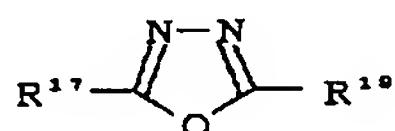
【化8】



3-(4-ビフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール(以下「TAZ」という)が好適に使用される。

【0023】また、下記一般式(6)

【化9】

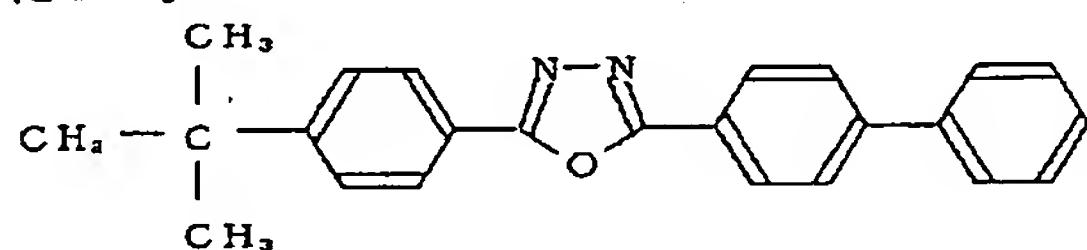


(6)

(上記式中、 R^{17} 、 R^{18} は置換基を有してもよいアリール基で、それぞれ同一でも異なっていてもよい)で表される1, 3, 4-オキサジアゾール誘導体を用いることができる。ここでアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基等が挙げられ、置換基としては、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、シアノ基等が挙げられる。

【0024】具体的には下記式の材料が挙げられる。

【化10】



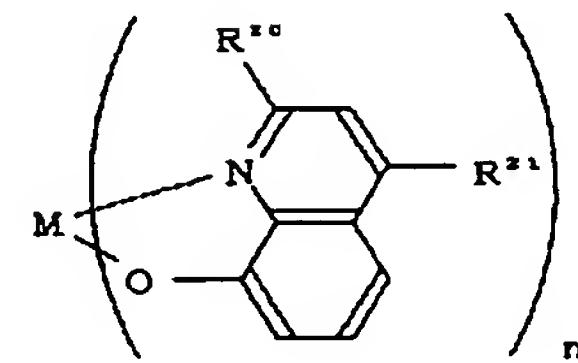
【0025】前記キャリア再結合領域制御層の膜厚は特に限定されないが、膜厚が厚すぎるとホールブロック性が高すぎ、ホール輸送層からの発光となり、膜厚が薄すぎるとホールブロック性が低すぎ、電子輸送層からの発光となる〔J. Kido, Jpn. J. Appl. Phys., 32, p. L917 (1993)〕。したがってホール輸送層と電子輸送層の両方から発光を得るためにには20~200Å程度が好ましい。

【0026】電子輸送性発光層を構成するホスト材料としては電子輸送性で固体状態で強い蛍光性を有する化合物

物が使用できる。

【0027】たとえば、下記の一般式(7)

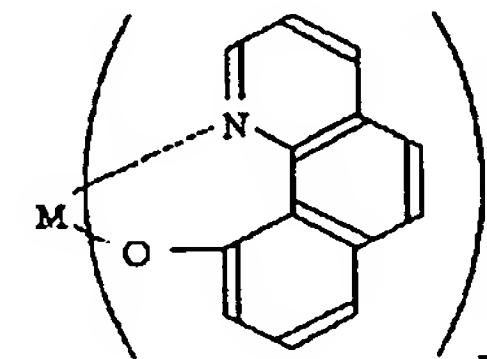
【化11】



(7)

(上記式中、 R^{20} 、 R^{21} は水素原子あるいは炭素数1~6のアルキル基であり、それぞれ同一でも異なっていてもよく、nは1~3の整数で、Mは金属イオンを示す)で表される8-キノリノラトあるいはその誘導体を配位子に有する金属錯体、下記一般式(8)

【化12】

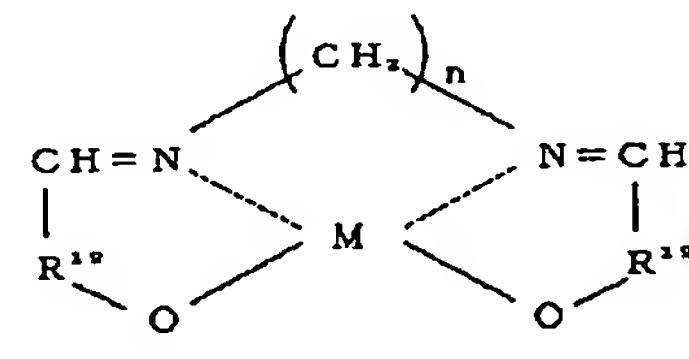


(8)

(上記式中、nは1~3の整数で、Mは金属イオンを示す)で表される10-ベンゾキノリノラトを配位子に有する金属錯体。

【0028】下記一般式(9)

【化13】



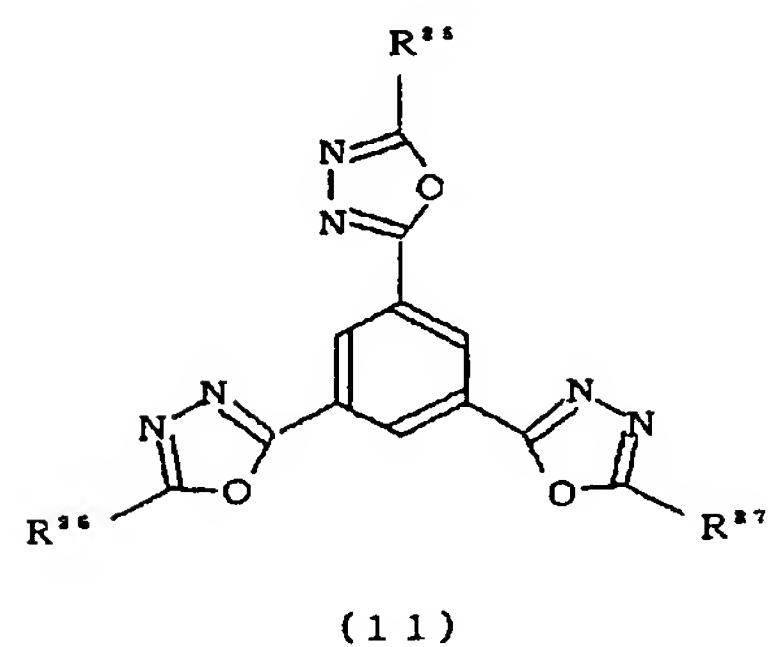
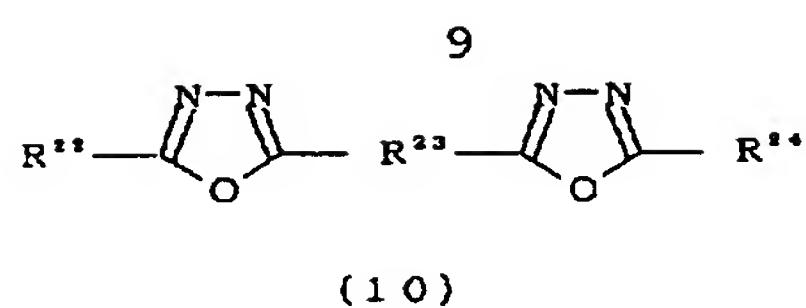
(9)

(式中、 R^{19} は置換基を有してもよいアリーレン基を示し、Mは金属イオンを示し、nは1~3の整数である)で表される金属錯体が挙げられる。ここでアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。また、置換基としては、炭素数1~6のアルキル基が挙げられる。

【0029】さらに、次の一般式(10)、(11)

【化14】

(6)

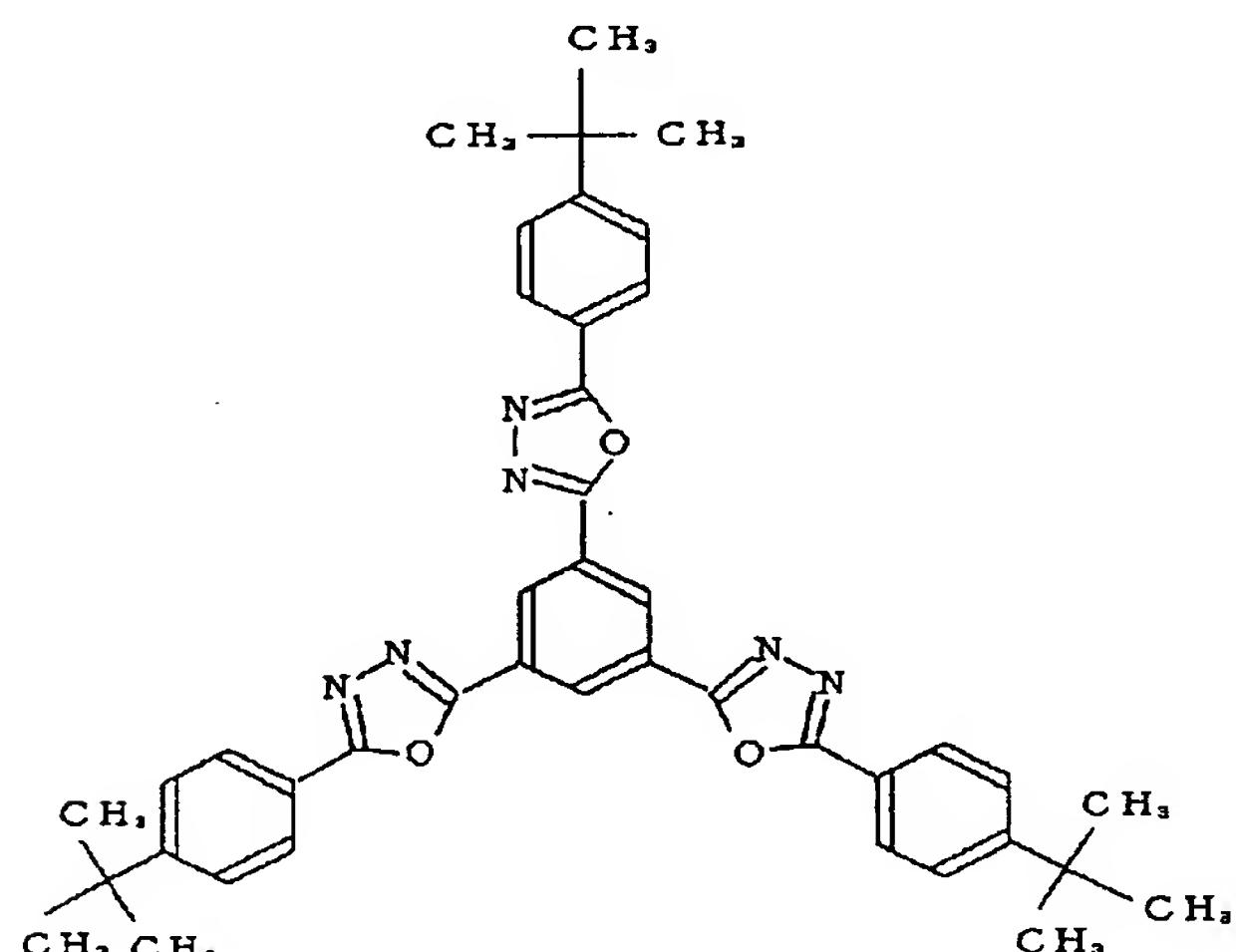
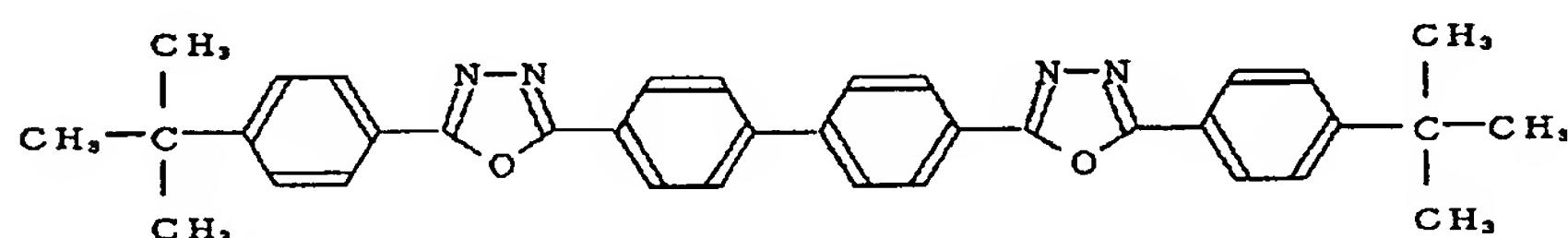
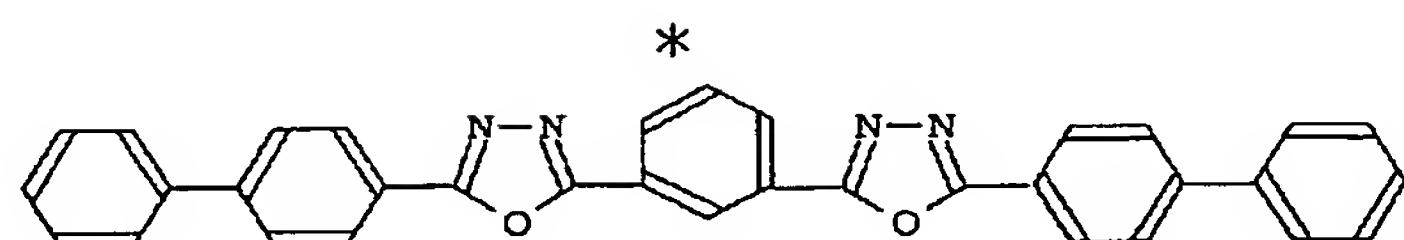


10

*で表される1,3,4-オキサジアゾール誘導体（式中R²², R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷は同一でも異なっていてもよく置換基を有してもよいアリール基、R²³は置換基を有してもよいアリーレン基を示す）。ここでアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基等が挙げられ、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラセニレン基、ベリレニレン基等が挙げられる。また、置換基としては、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、シアノ基等が挙げられる。

【0030】一般式(10)、(11)で示される化合物の具体例を挙げると、

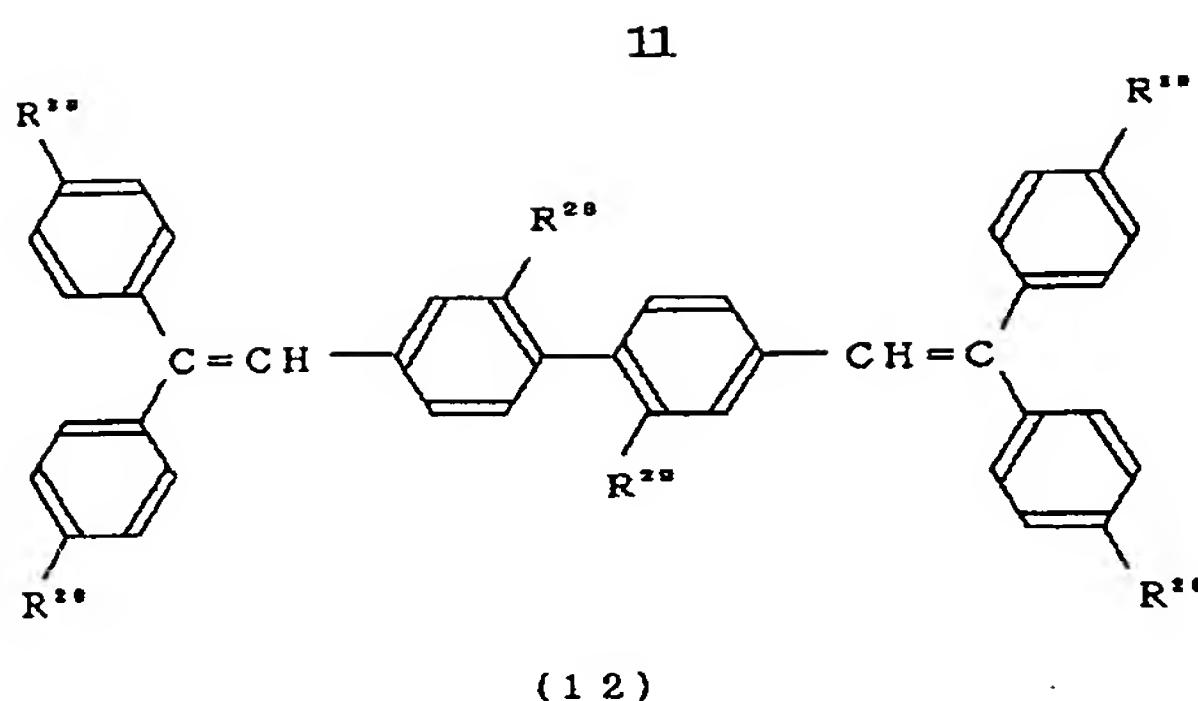
【化15】



などがある。

【0031】また、一般式(12)

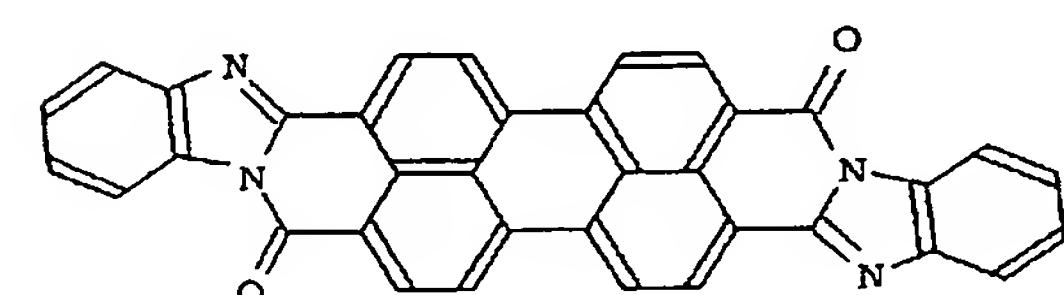
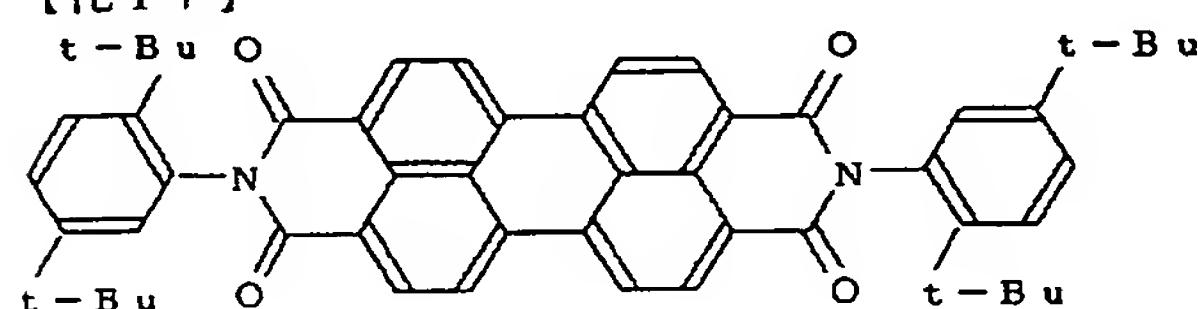
【化16】



(式中、R²⁸、R²⁹は同一でも異なってもよく、水素原子あるいは炭素数1～4のアルキル基)で示される化合物も安定な薄膜を形成し、強い蛍光を発するので有効である。

【0032】また、電子輸送性発光層を構成する化合物として各種ペリレン誘導体を使用することができ、とくに下記に挙げるペリレン誘導体が好ましい。

【化17】



上記電子輸送層の膜厚は特に限定されないが、十分な発光輝度を得るため50～1000Å程度が好ましい。

【0033】本発明は、電子輸送性発光層と正孔輸送性発光層の最低2つの層の発光を総合して白色光を得るものであり、必要に応じて電子輸送性発光層が複数層により形成されていたり、正孔輸送性発光層が複数層より形成されていたり、さらには、両層のいずれもが複数層により形成されており、各層の発光色の総合により白色光を得るものである。各層は、ホスト材料のみで形成することにより、総合色が白色光となれば、それでよいが、充分な白色光が得られない場合にはドーピング用色素をホスト材料と同時に真空蒸着によるドーピングを行って白色光を調整することができる。電子輸送性発光層や正孔輸送性発光層にドーピングする色素としては、固体状態で強い蛍光を示す種々のレーザー用色素が使用でき、たとえばクマリン誘導体、アクリジン染料、シアニン染料、キナクリドン誘導体、アクリジン染料等が挙げられ、代表的なものとしては、下記式群の化合物が挙げられる。

【化18】

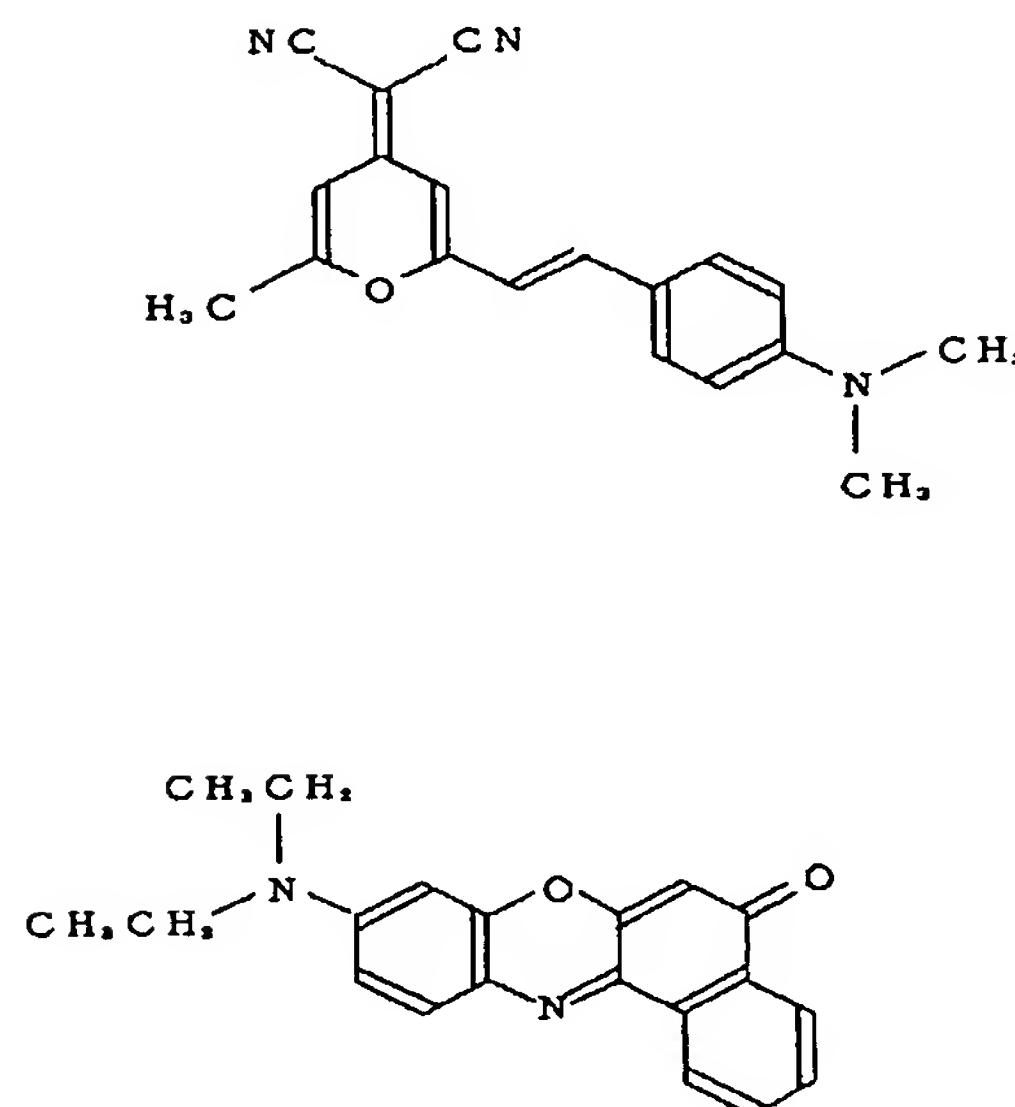
10

20

30

40

50



【0034】上記ドーバント色素のドープ濃度はあまり高すぎると濃度消光により、発光強度が低下するので、0.1mo1%～2%程度が望ましい。また、電子輸送層中のドープ位置は電子輸送層の一部でも全体でもよい。また、ドープする色素も一種類に限らず二種類以上の色素を使用してもよい。本発明で用いられる材料は低分子、高分子に限定されず、この発光層を含む構成する各層の膜厚についても、本発明においては特に限定されない。

【0035】本発明において、面状に発光を取り出す場合には、陽極側あるいは陰極側の少なくとも一方が透明あるいは半透明である必要がある。通常は、ガラス基板や石英基板のような透明基板上にITOよりなる透明電極を設けたものを使用するが、ITO以外の透明または半透明の電極であっても使用可能である。たとえば、ガラス基板上のITO薄膜上にさらにLiなどの仕事関数の小さい金属薄膜を設けた電極とし、他方の電極に金などの仕事関数の大きい金属薄膜を用いることもできる。

【0036】

【実施例】次に本発明の実施例について説明する。

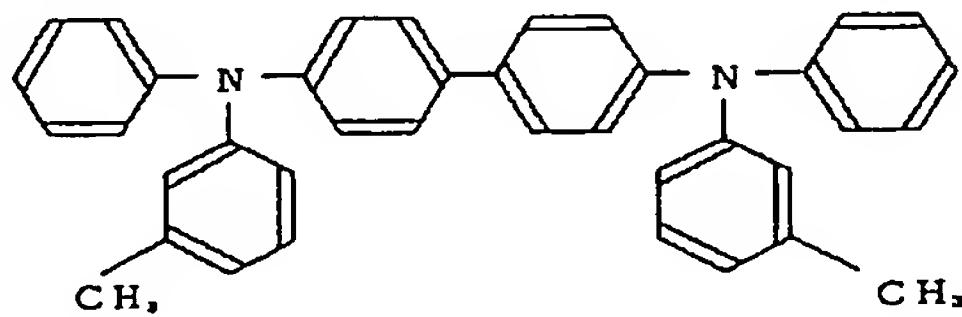
【0037】実施例1

図3は本発明の実施例1の断面図である。1はガラス基板で2のシート抵抗15Ω/□のITO（インジウム－チン－オキサイド）がコートされている。その上に正孔

13

輸送性かつ青紫領域（410-420 nm）に発光ピークを有する下記式で表されるN, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4-ジアミン（以下、「TPD」という）

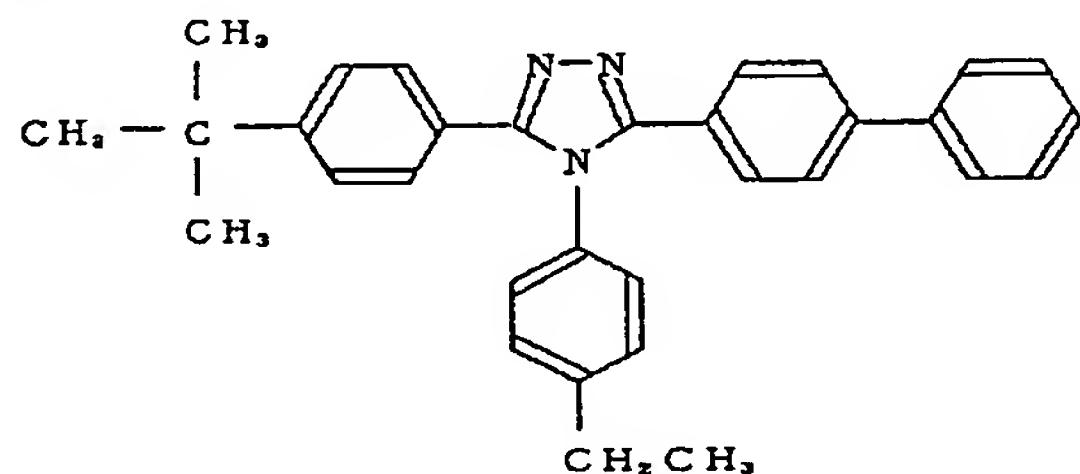
【化19】



を10⁻⁵ Torrの真空下で400 Å蒸着して正孔輸送性発光層3'（TPD層）を形成した。

【0038】次に、キャリア再結合領域制御層4として、下記式、

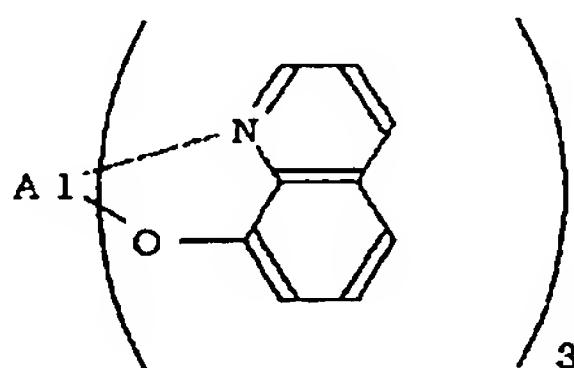
【化20】



で表される3-(4-ビフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール（以下「TAZ」という）を30 Åの厚さまで10⁻⁵ Torrの真空下で蒸着してキャリア再結合領域制御層4（TAZ層）を形成した。

【0039】次に、電子輸送性かつ緑色領域（520 nm）に発光ピークを有する下記式

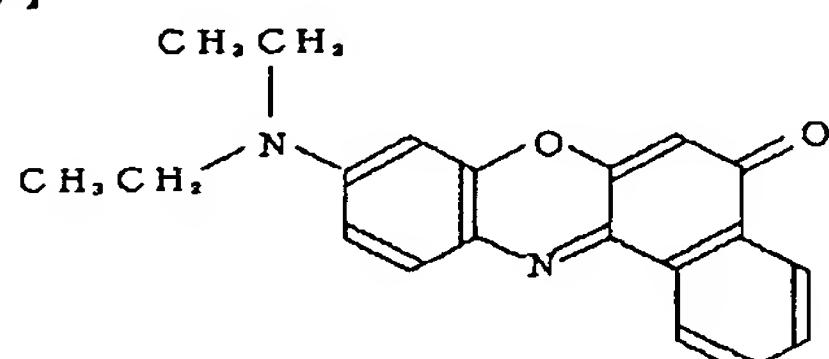
【化21】



で表されるトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体（以下「A1q」ということがある）層を50 Å、10⁻⁵ Torrの真空下で蒸着して第一の電子輸送性発光層5'（A1q層）を形成した。

【0040】次に赤色領域（600 nm）に発光ピークを有する下記式

【化22】



で表されるナイルレッドを1mol 1%含有するA1q層を50 Å、10⁻⁵ Torrの真空下で蒸着して色素ドープ層11を形成した。この場合、ナイルレッドはトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)錯体(A1q)とは異なる蒸着ポートより蒸着速度を制御して含有量を1mol 1%とした。これが、図3の色素ドープ層11に相当する。

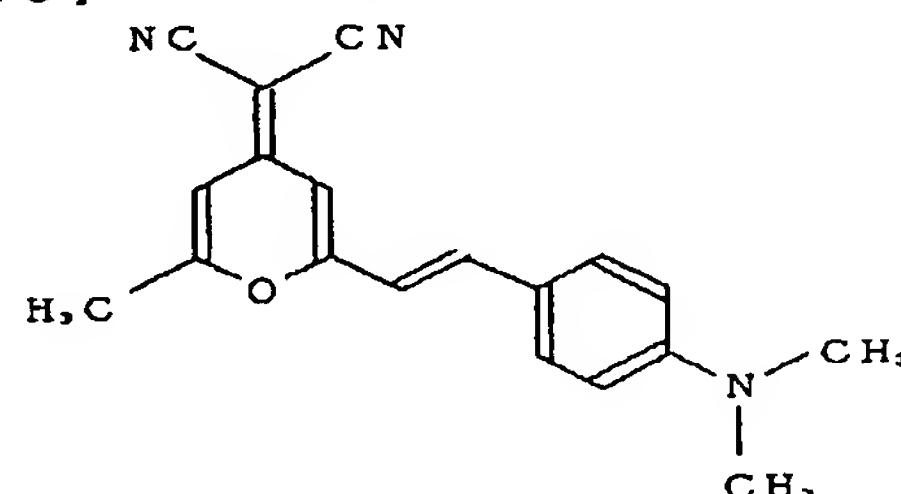
【0041】つぎに、再びトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体を400 Å、10⁻⁵ Torrの真空下で蒸着して第二の電子輸送性発光層5'（A1q層）を形成した。最後に陰極電極6としてMgとAg(10:1)と同じ真空度で2000 Å共蒸着した。発光領域は縦0.5 cm、横0.5 cmの正方形形状とした。

【0042】前記の有機エレクトロルミネッセンス素子においてITOを陽極2、Mg:Agを陰極6として、直流電圧を印加して発光層3からの発光を観察した。発光輝度はミノルタ輝度計LS100にて測定した。その時の輝度-電圧特性を図4に示すが、初期特性として最高輝度2500 cd/m²の白色発光が14ボルトで得られた。図5に示した発光スペクトルから、発光中心がTPD、A1q、ナイルレッドであることを確認した。以上のことから、キャリア再結合領域制御層4として1,2,4-トリアゾール誘導体を挿入することで、電子輸送性発光層5'、正孔輸送性発光層3'の両キャリア輸送層からそれぞれ青色、緑色の発光を取り出し、また、電子輸送性発光層5'中に部分的に置換した赤色発光層から赤色の発光を同時に取り出すことにより、青、緑、赤色領域に発光ピークを有する白色発光を取り出せることを確認した。

【0043】実施例2

実施例1の素子構成において、赤色領域（600 nm）に発光ピークを有する下記式

【化23】



で表される4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-p-ジメチルアミノスチリル-4H-ピラン（以下「DC M-1」という）をナイルレッドの代わりに使用した素子を作成した。この場合においても、DCM-1はA1qとは異なる蒸着ポートより蒸着速度を制御して含有量を1mol 1%とした。

【0044】上記の有機エレクトロルミネッセンス素子においてITOを陽極、Mg:Agを陰極として、直流電圧を印加して素子からの発光を観察した。この素子か

15

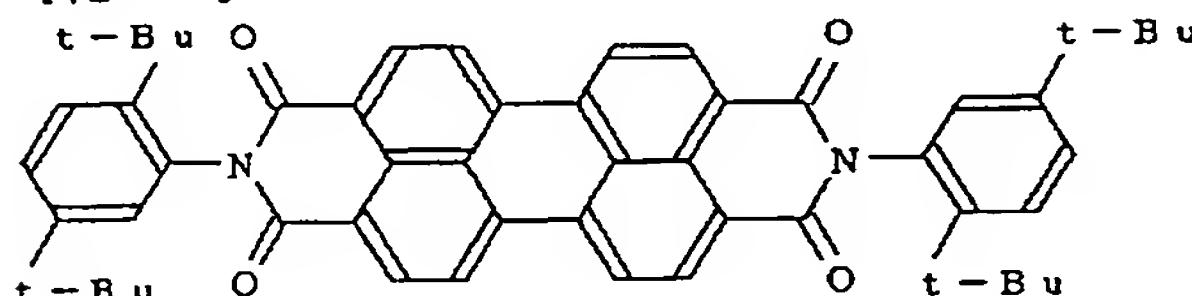
らも最高輝度 $2400\text{ cd}/\text{m}^2$ の白色発光が14ボルトで得られた。また、発光スペクトルから、実施例1と同様に発光中心がTPD、Alq、DCM-1からの発光ピークで構成されていることを確認した。

【0045】実施例3

図6は実施例3の断面図である。1はガラス基板で、シート抵抗 $15\Omega/\square$ のITO（インジウム-チン-オキサイド）2がコートされている。その上に正孔輸送性かつ青紫領域（410-420nm）に発光ピークを有するTPDを 10^{-5} Torr の真空下で 400 \AA 蒸着して正孔輸送性発光層3'（TPD層）を形成した。次に、キャリア再結合領域制御層4としてTAZを 30 \AA の厚さまで 10^{-5} Torr の真空下で蒸着して形成した。次に、電子輸送性かつ緑色領域（520nm）に発光ピークを有するAlq層5を 50 \AA 、 10^{-5} Torr の真空下で蒸着して第1の電子輸送性発光層5'（Alq層）を形成した。

【0046】次に赤色領域（600nm）に発光ピークを有する下記式

【化24】



で表されるベリレン誘導体を 450 \AA 、 10^{-5} Torr の真空下で蒸着して第2の電子輸送性発光層5'（ベリレン誘導体層）を形成した。

【0047】最後に、陰極電極6としてMgとAg（10:1）と同じ真空度で 2000 \AA 共蒸着した。発光領域は縦0.5cm、横0.5cmの正方形形状とした。上記の有機エレクトロルミネッセンス素子においてITOを陽極、Mg:Agを陰極として、直流電圧を印加して発光層からの発光を観察した。発光輝度は初期特性として最高輝度 $2200\text{ cd}/\text{m}^2$ の白色発光が16ボルトで得られた。また発光スペクトルから、発光中心がTPD、Alq、ベリレン誘導体であることを確認した。

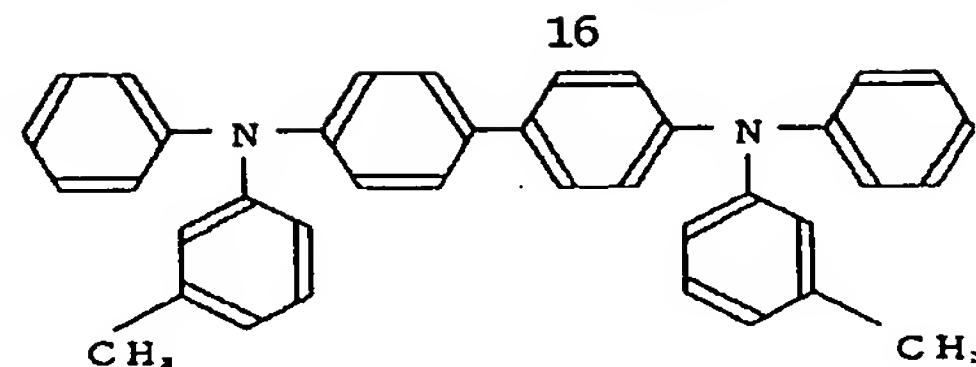
【0048】実施例4（ドーバントなしのケース）

図2bは本実施例の断面図である。1はガラス基板で2のシート抵抗 $15\Omega/\square$ のITO（インジウム-チン-オキサイド）がコートされている。その上に正孔輸送性かつ青紫領域（410-420nm）に発光ピークを有する下記式で表されるN,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4-ジアミン（以下、「TPD」という）

【化25】

10

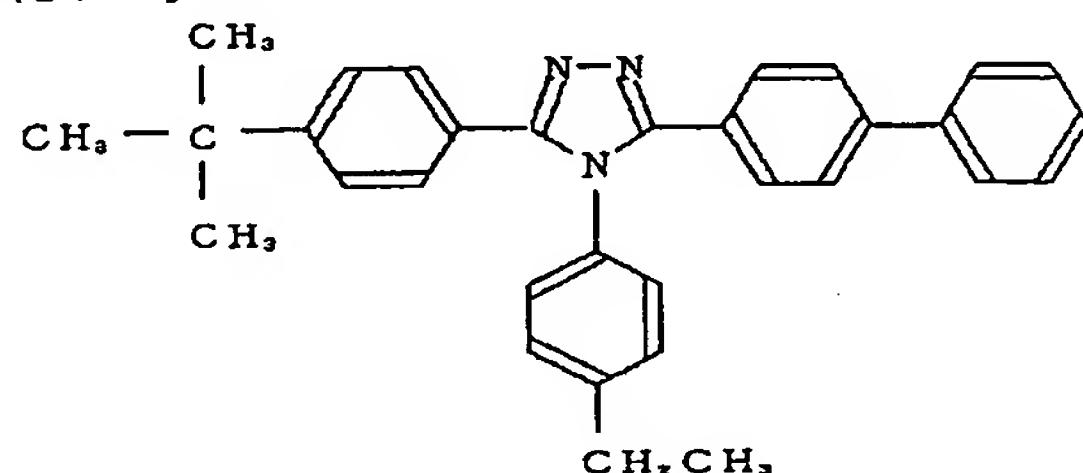
16



を 10^{-5} Torr の真空下で 400 \AA 蒸着して正孔輸送性発光層3'を形成した。

【0049】次に、キャリア再結合領域制御層4として、下記式、

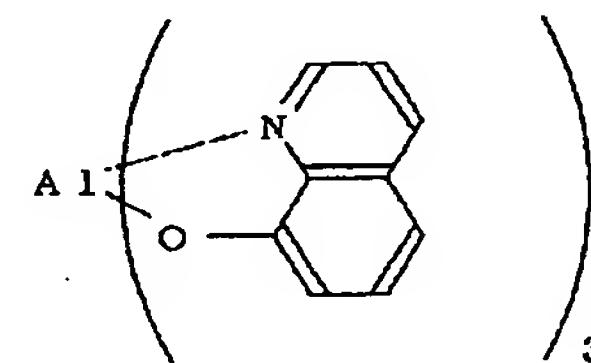
【化26】



で表される3-(4-ビフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール（以下「TAZ」という）を 30 \AA の厚さまで 10^{-5} Torr の真空下で蒸着して形成した。

【0050】次に、電子輸送性かつ緑色領域（520nm）に発光ピークを有する下記式

【化27】



で表されるトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体（以下「Alq」ということがある）層を 500 \AA 、 10^{-5} Torr の真空下で蒸着して電子輸送性発光層5'を形成した。最後に、陰極電極6としてMgとAg（10:1）と同じ真空度で 2000 \AA 共蒸着した。発光領域は縦0.5cm、横0.5cmの正方形形状とした。前記の有機エレクトロルミネッセンス素子においてITOを陽極、Mg:Agを陰極として、直流電圧を印加して発光層からの発光を観察した。発光輝度はミノルタ輝度計LS100にて測定した。初期特性として最高輝度 $3000\text{ cd}/\text{m}^2$ の青緑色発光が14ボルトで得られた。図8に示した発光スペクトルから、発光中心がTPDおよびAlqであることを確認した。以上のことから、キャリア再結合領域制御層として1,2,4-トリアゾール誘導体を挿入することで、電子輸送性発光層および正孔輸送性発光層の両キャリア輸送層から所期の発光を取り出せることを確認した。

【0051】以下に本発明の実施態様を列挙する。

1. 一対の電極間に、異なる発光色を有する電子輸送性発光層と正孔輸送性発光層とをキャリア再結合領域制御層を挟んで積層した有機エレクトロルミネッセンス素子であって、素子からの発光スペクトルが可視光の青色領域、緑色領域および赤色領域を含み、電子輸送性発光層と正孔輸送性発光層の両方の発光が総合された発光色が白色である有機エレクトロルミネッセンス素子。

2. 前記キャリア再結合領域制御層が、キャリアの再結合が正孔輸送性発光層と電子輸送性発光層の両方でおこるのに適した厚みを有する層である前項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

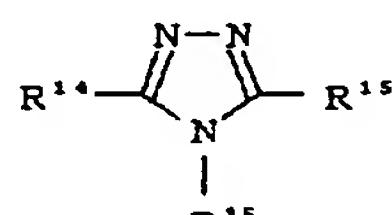
3. 前記正孔輸送性発光層および／または電子輸送性発光層が、発光の白色度を改善する色素によりドーピングされたものである前項1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

4. 電極の一方が基板で支持されたものである前項1、2または3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

5. 陽極側および／または陰極側が透明または半透明である前項1、2、3または4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

6. キャリア用結合領域制御層が一般式(5)

【化28】



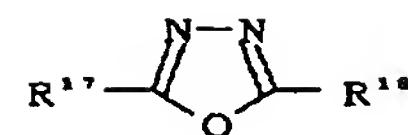
(5)

(上記式中、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶は置換基を有してもよいアリール基で、それぞれ同一でも異なっていてもよい)で示されるトリアゾール誘導体で構成されている前項1、2、3、4または5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

7. 一般式(5)の化合物が3-(4-ビフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾールである前項6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

8. キャリア再結合領域制御層が一般式(6)

* 【化29】

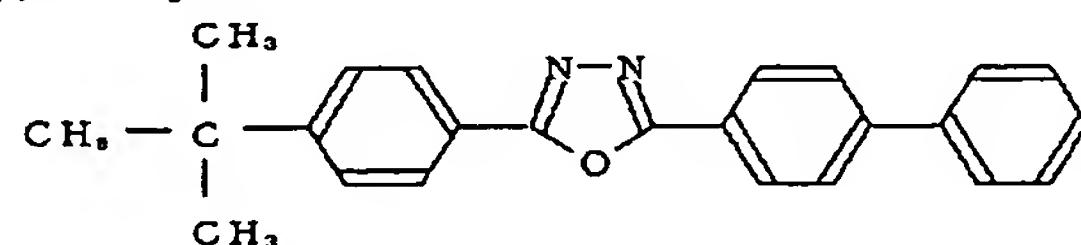


(6)

(上記式中、R¹⁷、R¹⁸は置換基を有してもよいアリール基で、それぞれ同一でも異なっていてもよい)で示される1,3,4-オキサジアゾール誘導体で構成されている前項1、2、3、4または5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

9. 一般式(6)の化合物が、式

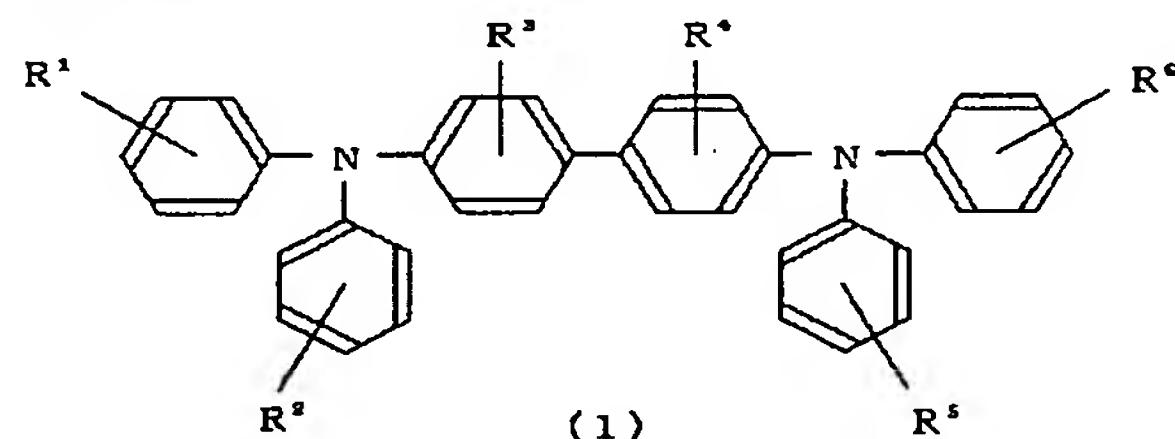
【化30】



で示される化合物である前項8記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10. 正孔輸送性発光層を構成するホスト材料が一般式(1)

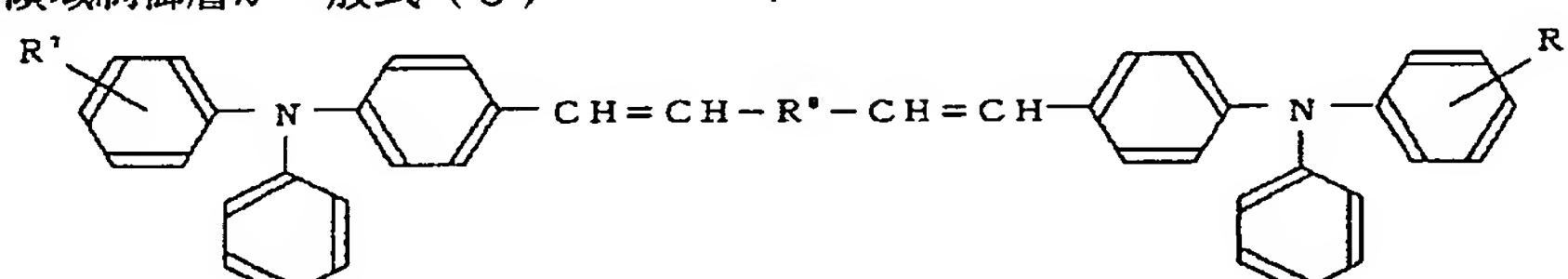
【化31】



30 (式中、R¹～R⁶は同一でも異なっていてもよく、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、アミノ基等を示す)で示される芳香族アミン及びその誘導体である前項1、2、3、4、5、6、7、8または9記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

11. 正孔輸送性発光層を構成するホスト材料が一般式(2)

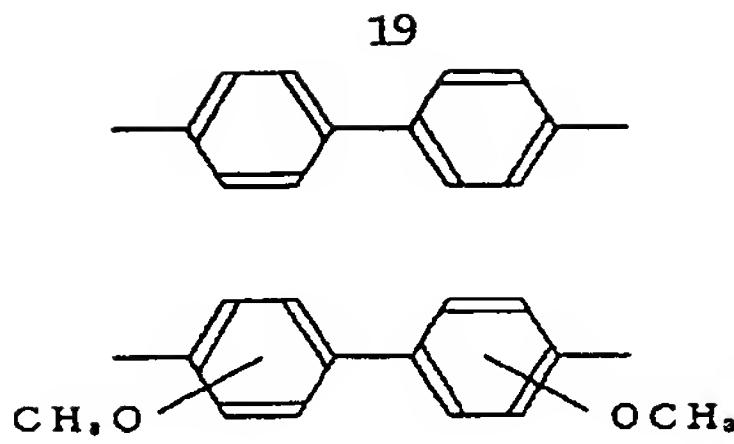
【化32】



(2)

(式中、R'は同一でも異なっていてもよく、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、フェニル基を示し、R'は、

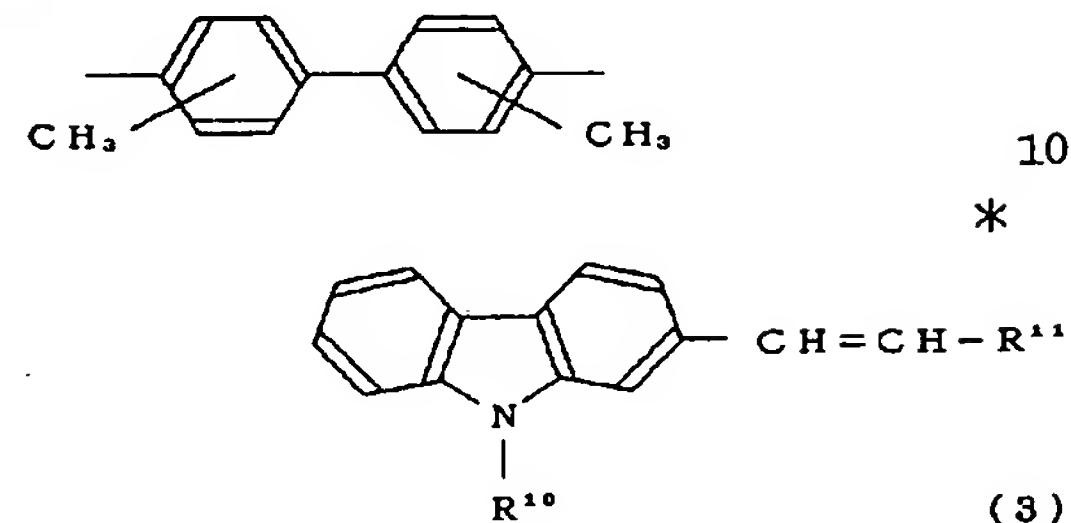
【化33】



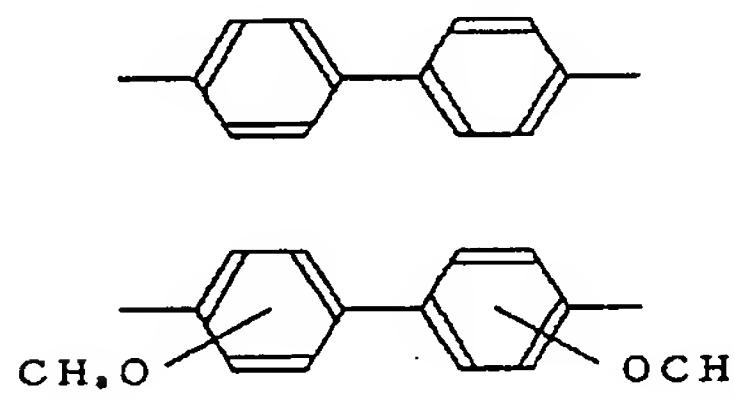
*を示す)で示される化合物である前項1、2、3、4、5、6、7、8または9記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

12. 正孔輸送性発光層を構成するホスト材料が一般式(3)
【化34】

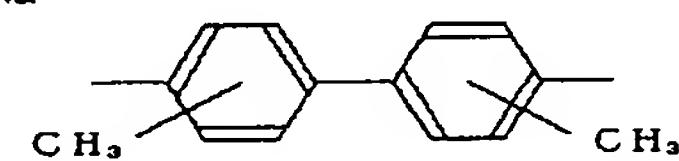
または



(式中、R¹⁰は炭素数1～6のアルキル基、フェニル基を示し、R¹¹は、
【化35】

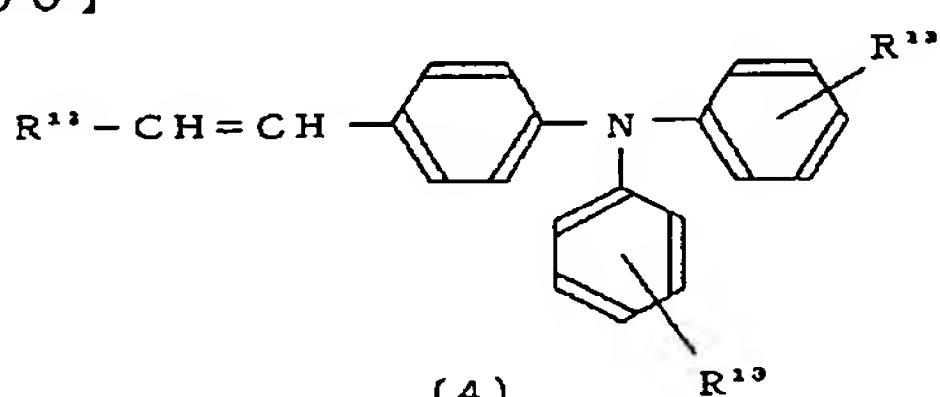


または



を示す)で示される化合物である前項1、2、3、4、5、6、7、8または9記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

13. 正孔輸送性発光層を構成するホスト材料が一般式(4)
【化36】

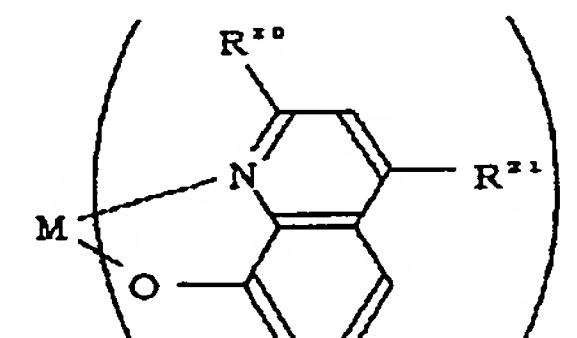


(上記式中、R¹²は置換基を有してもよいアリール基であり、R¹³は炭素数1～6のアルキル基またはアルコキシ基である)で示される化合物である前項1、2、3、4、5、6、7、8または9記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

14. 正孔輸送性発光層を構成するホスト材料が真空蒸着またはスパッタリング可能な高分子である前項1、2、3、4、5、6、7、8または9記載の有機エレク

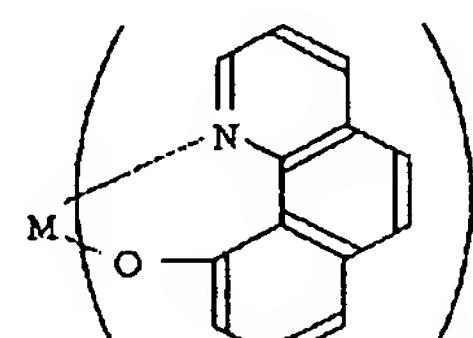
トロルミネッセンス素子。

15. 電子輸送性発光層を構成するホスト材料が、一般式(7)
【化37】



(上記式中、R¹⁰、R¹¹は水素原子あるいは炭素数1～6のアルキル基であり、それぞれ同一でも異なっていてもよく、nは1～3の整数で、Mは金属イオンを示す)で示される8-キノリロラトあるいはその誘導体を配位子に有する金属錯体である前項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

16. 電子輸送性発光層を構成するホスト材料が、一般式(8)
【化38】



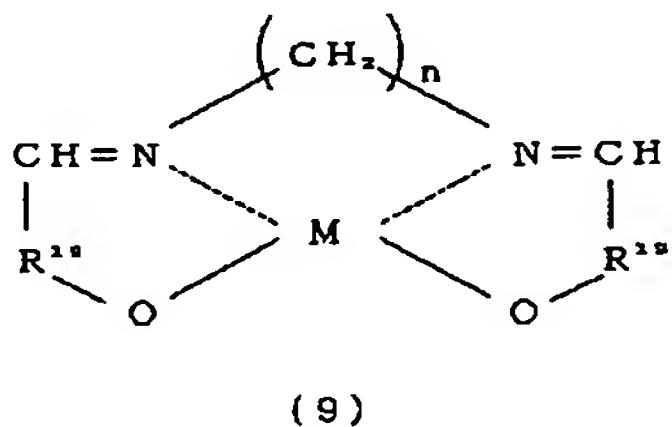
(上記式中、nは1～3の整数で、Mは金属イオンを示す)で示される10-ベンゾキノリノラトを配位子に有する金属錯体である前項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14記載の有機

21

エレクトロルミネッセンス素子。

17. 電子輸送性発光層を構成するホスト材料が、一般式(9)

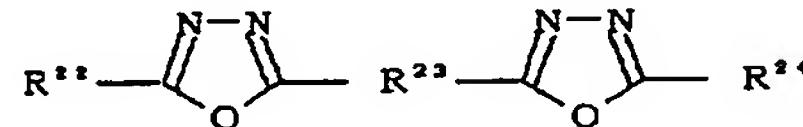
【化39】



(式中、R¹⁹は置換基を有してもよいアリーレン基を示し、Mは金属イオンを示し、nは1～3の整数である)
で示される金属錯体である前項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

* 18. 電子輸送性発光層を構成するホスト材料が、一般式(10)

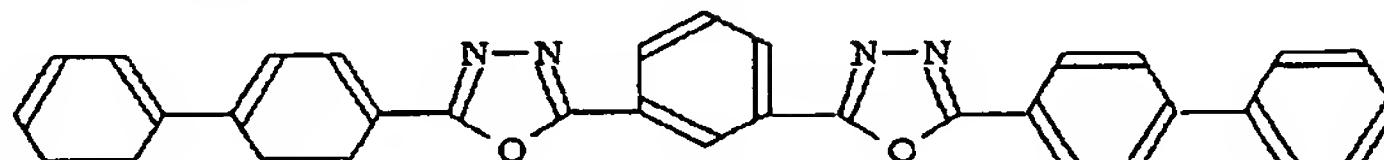
【化40】



(式中R²²、R²³は同一でも異なっていてもよく置換基を有してもよいアリール基、R²³は置換基を有してもよいアリーレン基を示す)で示される1、3、4-オキサジアゾール誘導体である前項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

19. 前記一般式(10)の化合物が式

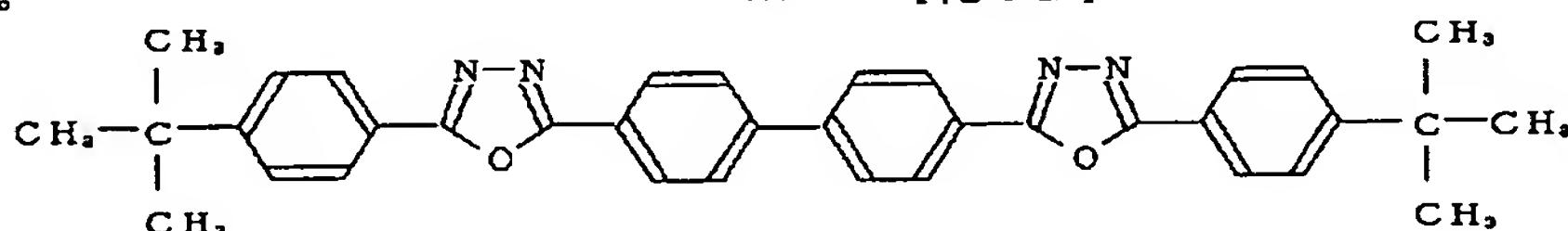
【化41】



で示される化合物である前項18記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20. 前記一般式(10)の化合物が式

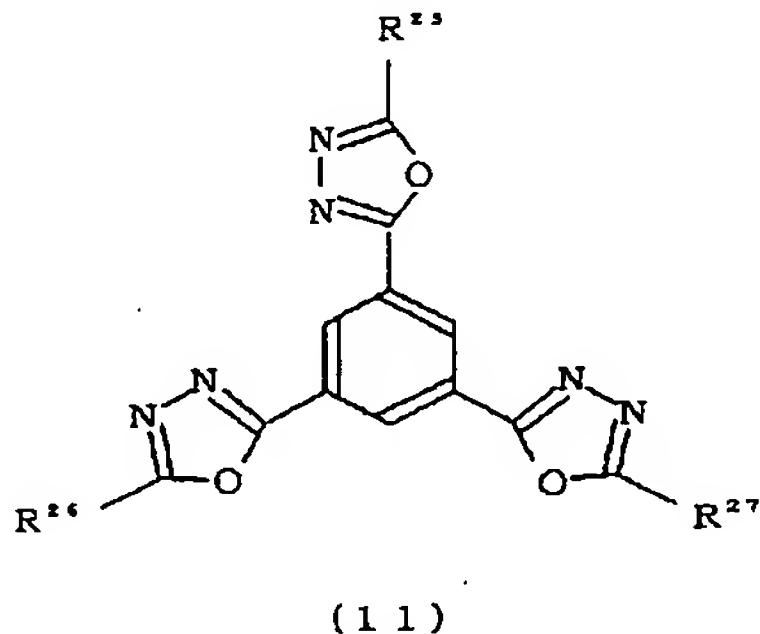
【化42】



で示される化合物である前項18記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

21. 電子輸送性発光層を構成するホスト材料が、一般式(11)

【化43】

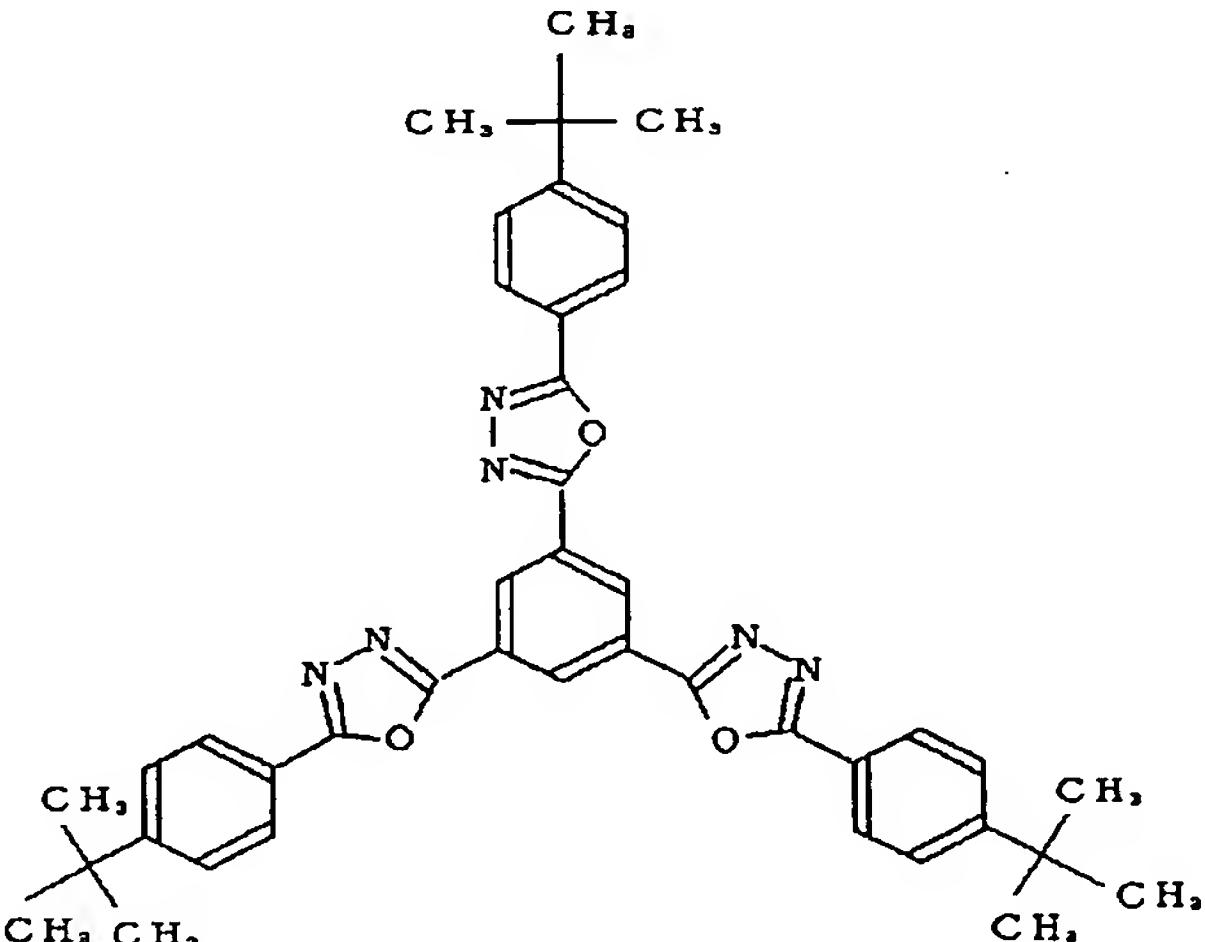


(式中R²⁵、R²⁶、R²⁷は同一でも異なっていてもよく置換基を有してもよいアリール基を示す)で示される1、3、4-オキサジアゾール誘導体である前項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

22. 前記一般式(11)の化合物が式

【化44】

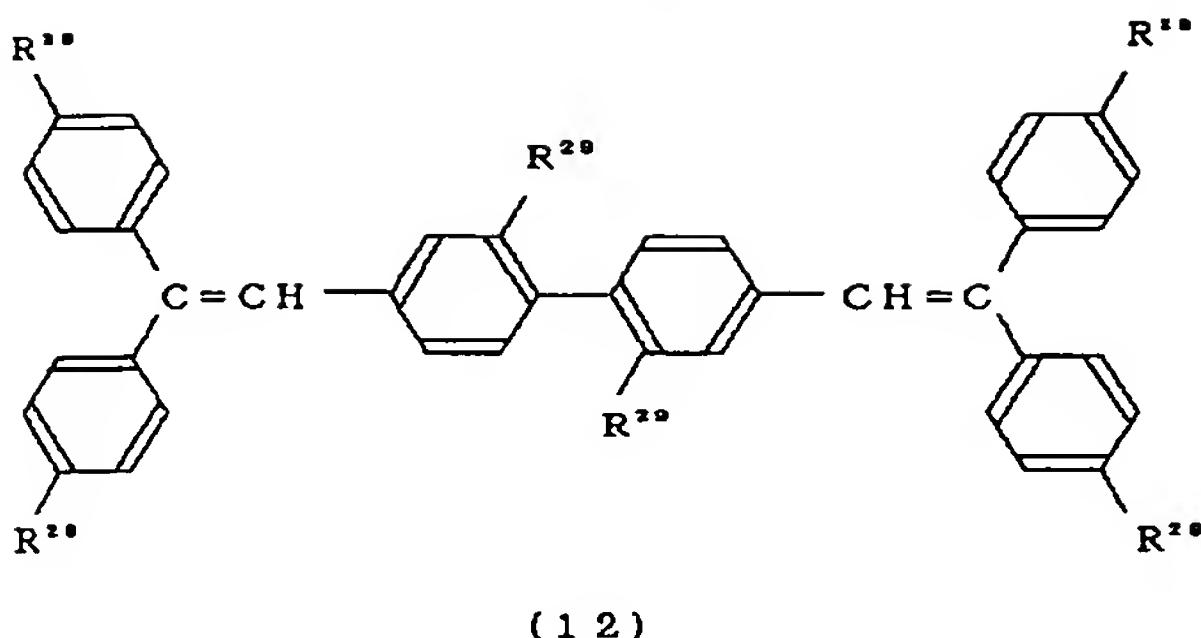
30



40 で示される化合物である前項21記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

23. 電子輸送性発光層を構成するホスト材料が、一般式(12)

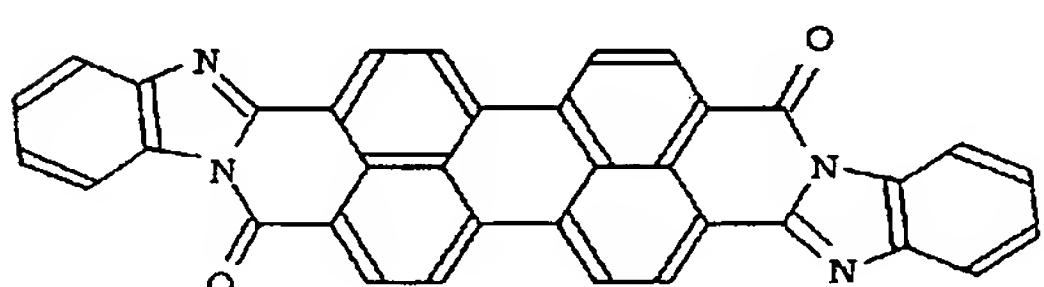
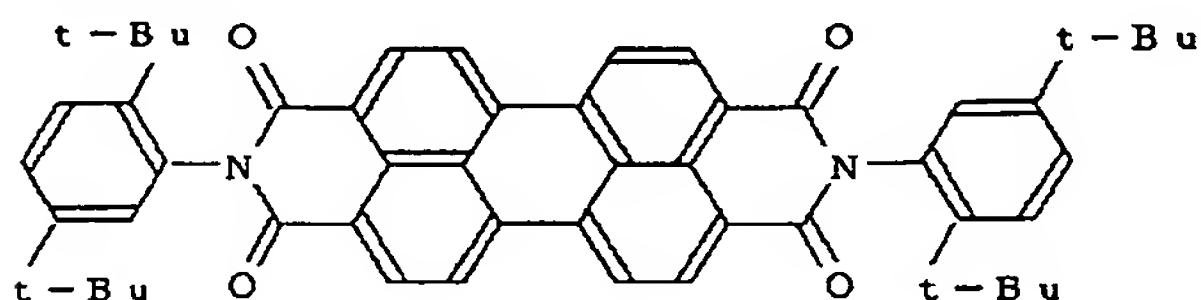
【化45】



(式中、R²⁸、R²⁹は同一でも異なってもよく、水素原子あるいは炭素数1～4のアルキル基)で示される化合物である前項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

24. 電子輸送性発光層を構成するホスト材料が、下記式群

【化46】



で示されるペリレン誘導体の少なくとも1種である前項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

25. 前記色素が固体状態で強い蛍光を示すレーザ用色素である前項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23または24記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

26. 前記色素がクマリン誘導体染料、アクリジン染料、シアニン染料およびキナクリドン誘導体染料よりなる群から選ばれた少なくとも1種である前項25記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

27. 基板上に電極、正孔輸送性発光層、キャリア再結合領域制御層、電子輸送性発光層および陰極をいずれも真空蒸着法および/またはスパッタリング法により順次形成することを特徴とする前項1、2または3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製法。

【0052】

【発明の効果】以上、説明したとおり、本発明によれば

発光特性に優れた白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。本発明の白色有機エレクトロルミネッセンス素子は実用化に十分な信頼性を有し、その高い輝度から、液晶ディスプレイのバックライト、カラー・フィルターと組み合わせたフルカラーディスプレイ、表示素子、照明の分野で広く利用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】同図は一般的な電子輸送性発光層と正孔輸送層からなる二層型有機エレクトロルミネッセンス素子の断面図である。この素子ではキャリア（電子と正孔）の再結合は電子輸送性発光層中で起こっている。

【図2】同図a～cは図1で示した二層型素子の正孔輸送層と電子輸送性発光層中の間にキャリア再結合領域制御層を挿入した場合のキャリアの再結合領域の状態を説明するためのものである。キャリア再結合領域制御層が厚い場合（同図c）はこの層により正孔がブロックされ、再結合は正孔輸送層中で起こる。しかし、キャリア再結合領域制御層を薄くしてゆくと、正孔がキャリア再結合領域制御層を貫通するようになり、再結合が電子輸送性発光層中でも起こり始める（同図b）。これが本発明の場合である。そして、キャリア再結合領域制御層が極端に薄い場合は、存在しない場合と同様に再結合は電子輸送性発光層のみにて起こる（同図a）。

【図3】同図は本発明の実施例1で作製した三層型素子の断面図である。電子輸送性発光層中の一部に発光色の異なる色素がドープしてある。

【図4】同図は本発明の実施例1で作製した三層型素子の発光輝度と駆動電圧を示すグラフである。

【図5】同図は本発明の実施例1で作製した三層型素子からの電界発光スペクトルを示すグラフである。

【図6】同図は本発明の実施例3で作製した四層型素子の断面図である。電子輸送性発光層は二種類の異なる化合物を積層した層で構成される。

【図7】本発明者が、Appl. Phys. Lett. 64, p 815 (1994) に発表した有機ルミネッセンス素子の断面図である。

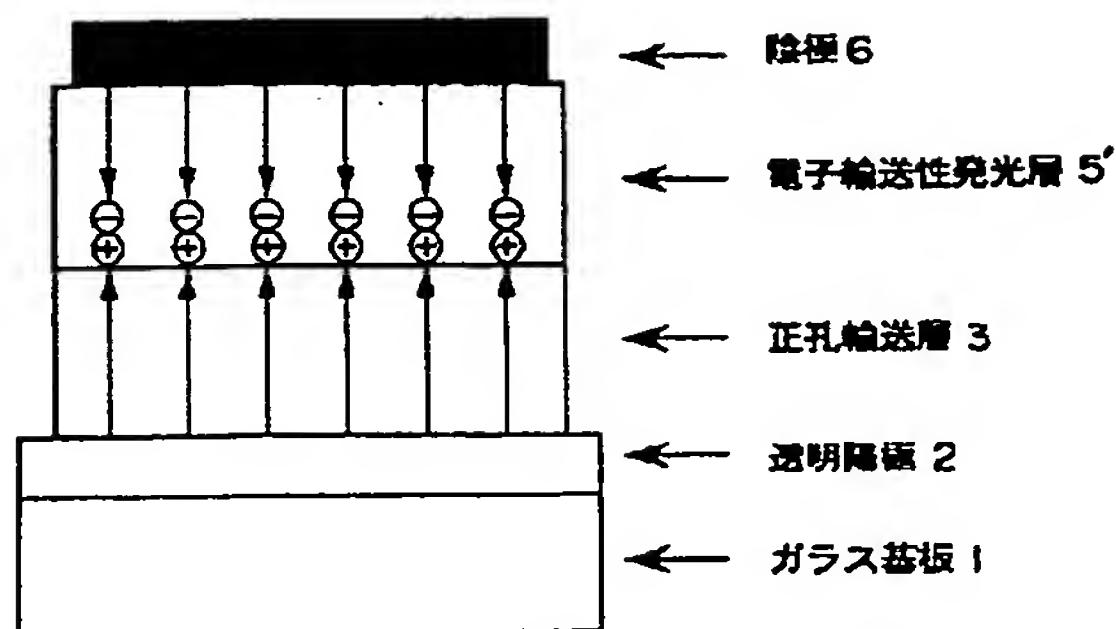
【図8】本発明の実施例4で作製した素子からの電界発光スペクトルを示す。

【符号の説明】

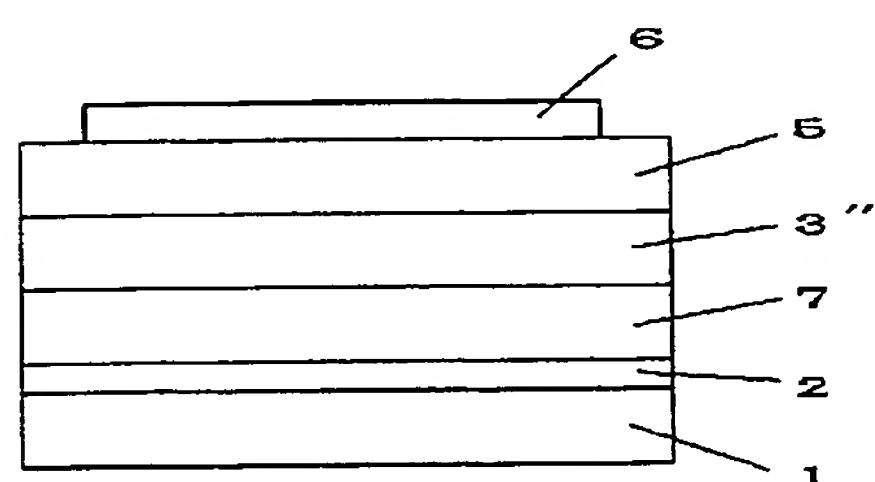
- | | |
|----|----------------------------|
| 40 | 1 基板 |
| | 2 陽極 |
| | 3 正孔輸送層 |
| | 3' 正孔輸送性発光層 |
| | 3'' 正孔ブロック層 |
| | 4 キャリア再結合領域制御層 |
| | 5 電子輸送層 |
| | 5' 電子輸送性発光層 |
| | 6 陰極 |
| | 7 青、緑、赤の3種の色素をドープしたポリマー発光層 |

1.1 色素ドープ層

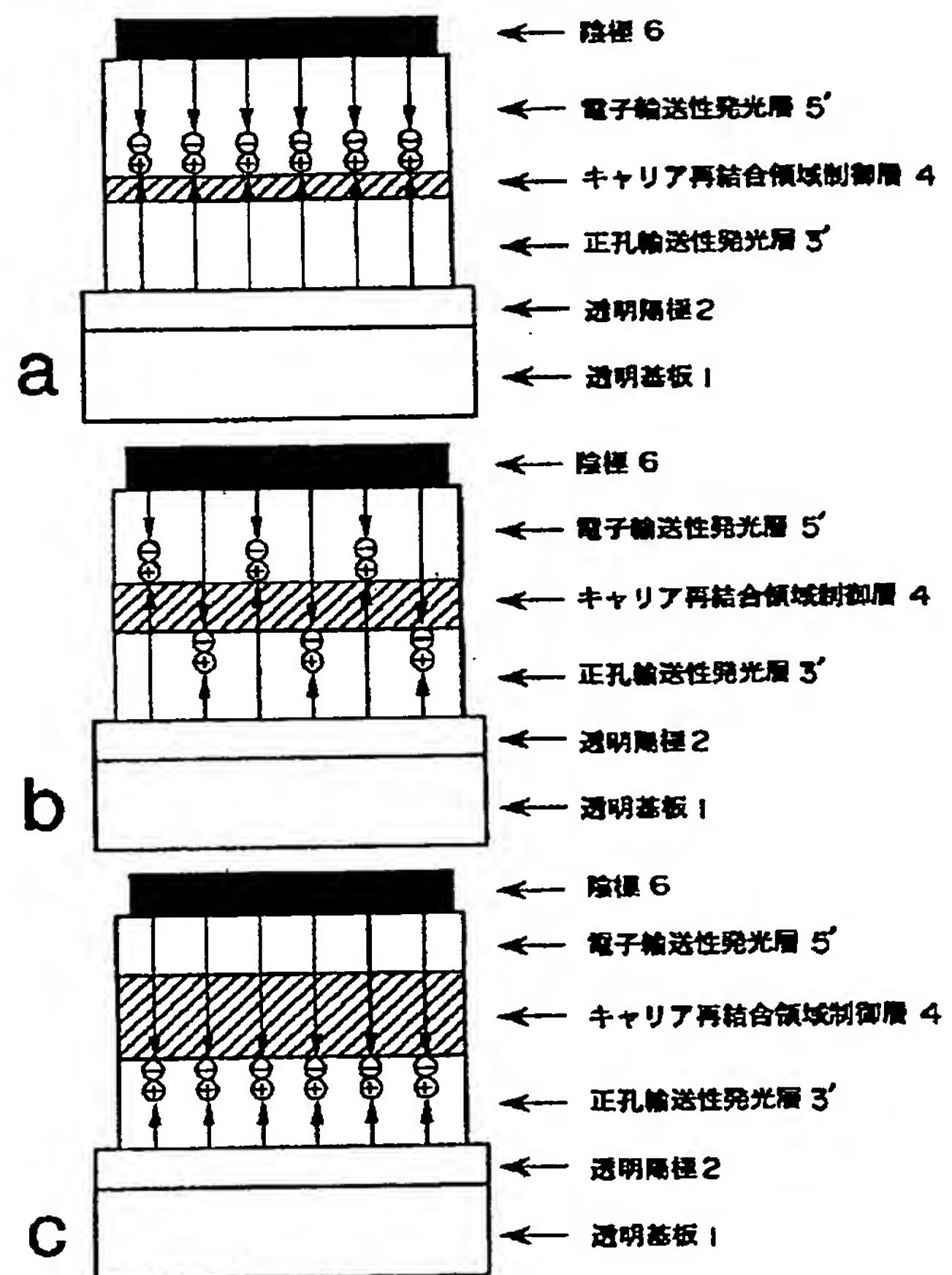
【図1】



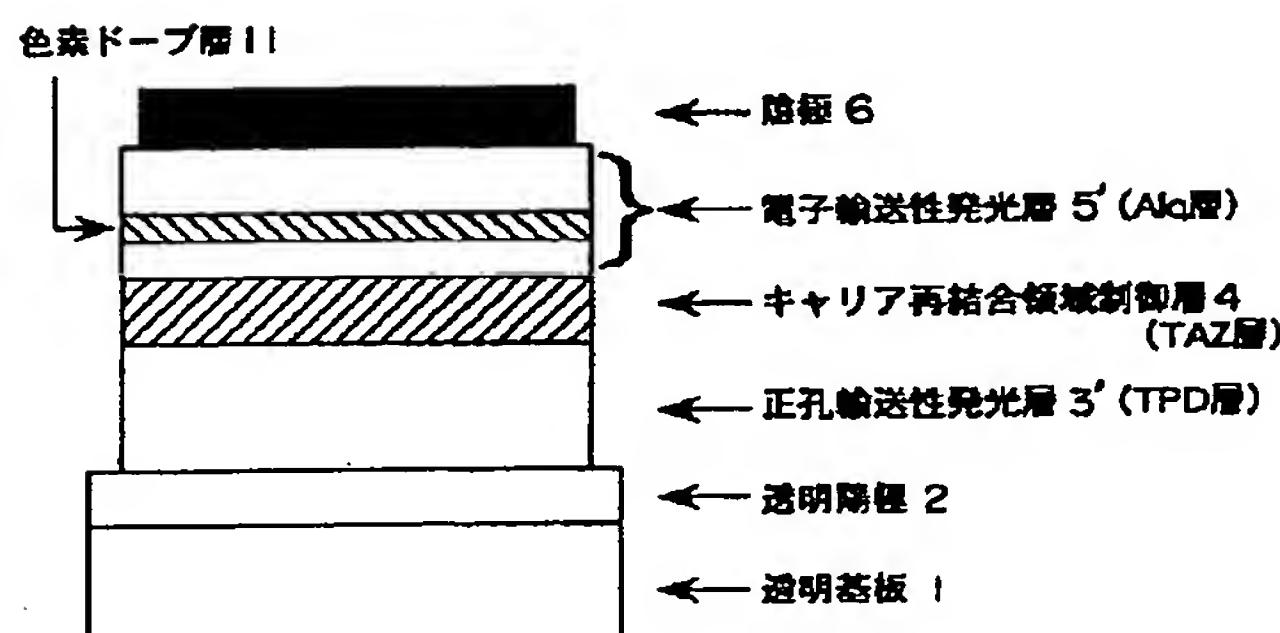
【図7】



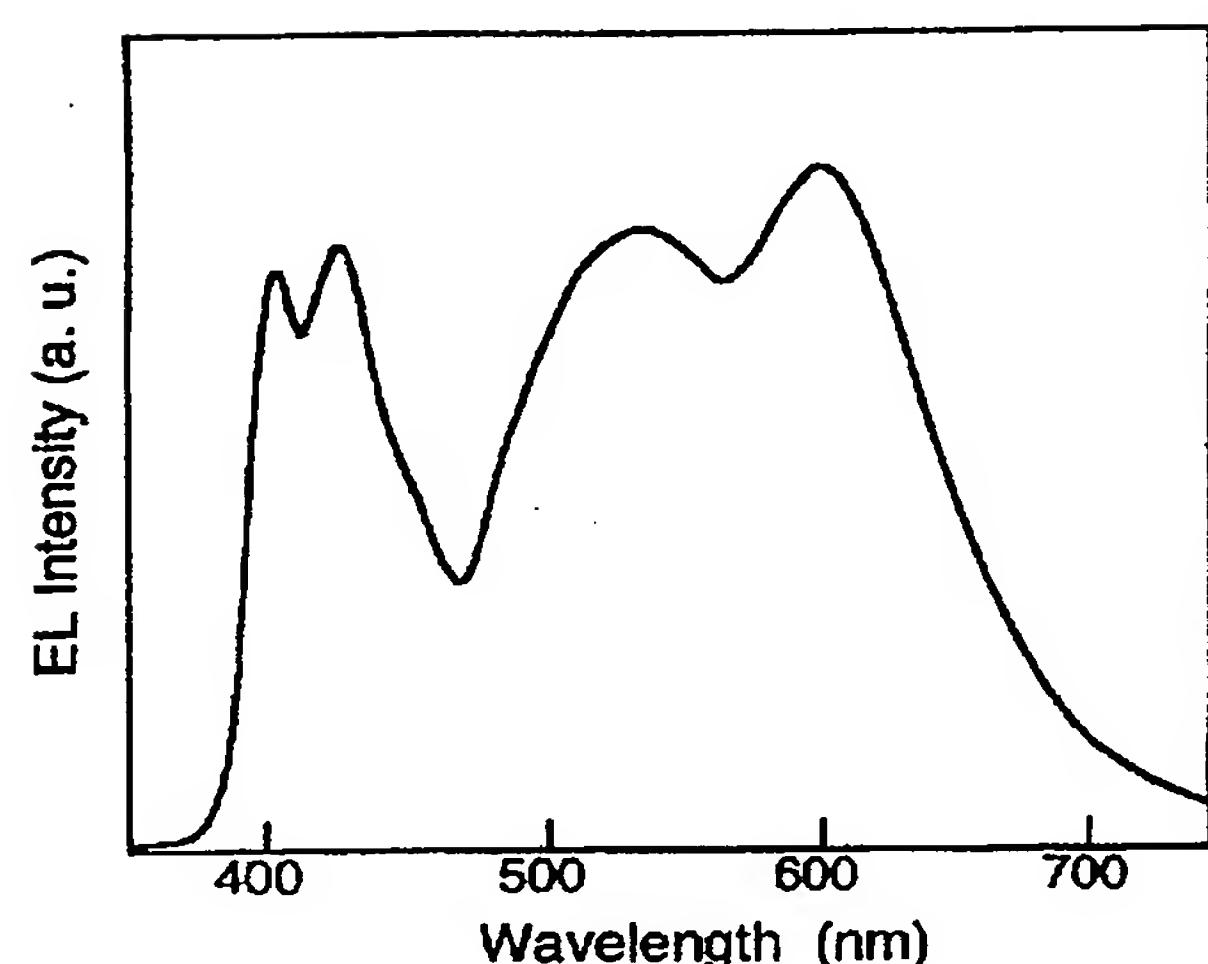
【図2】



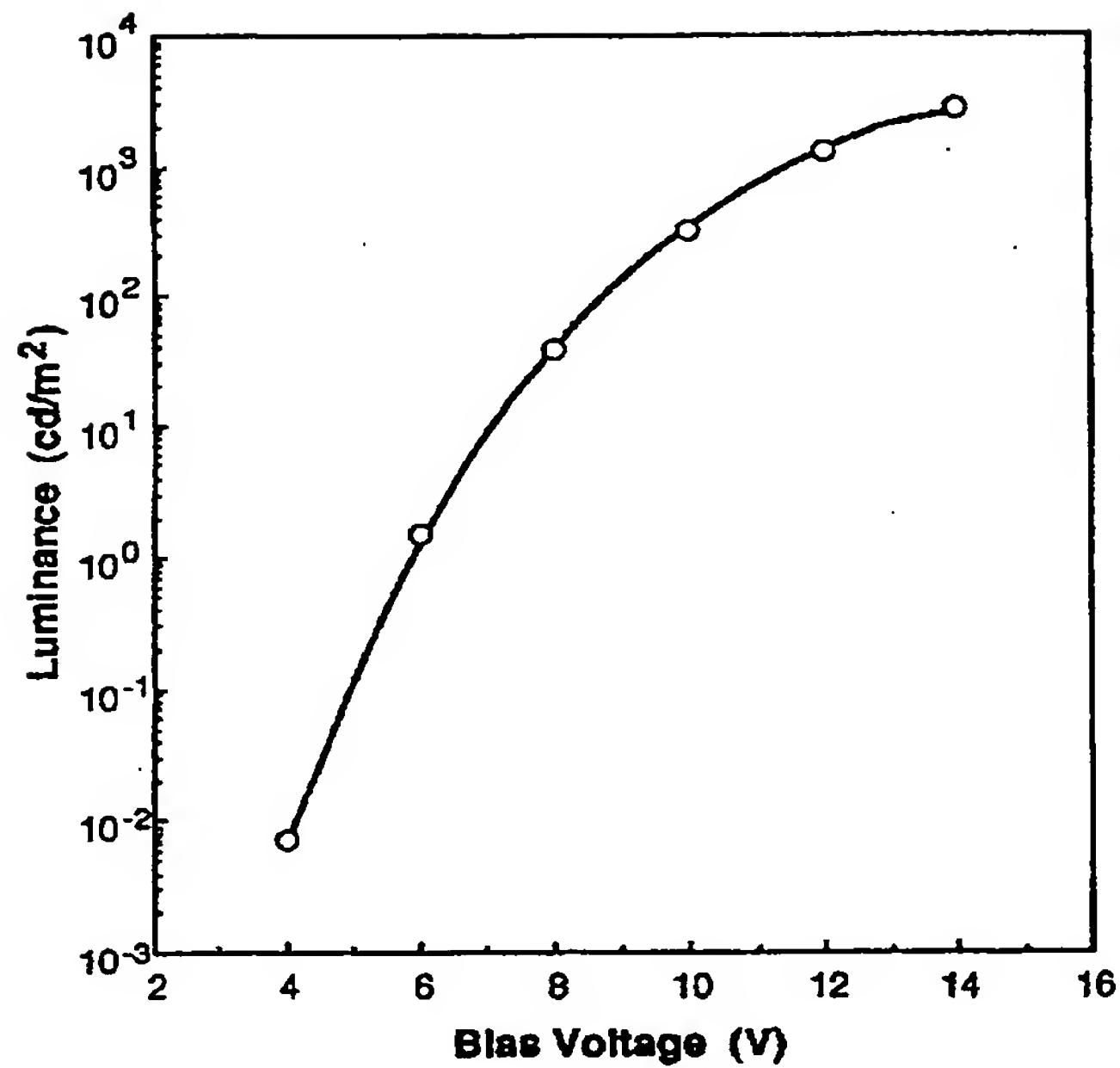
【図3】



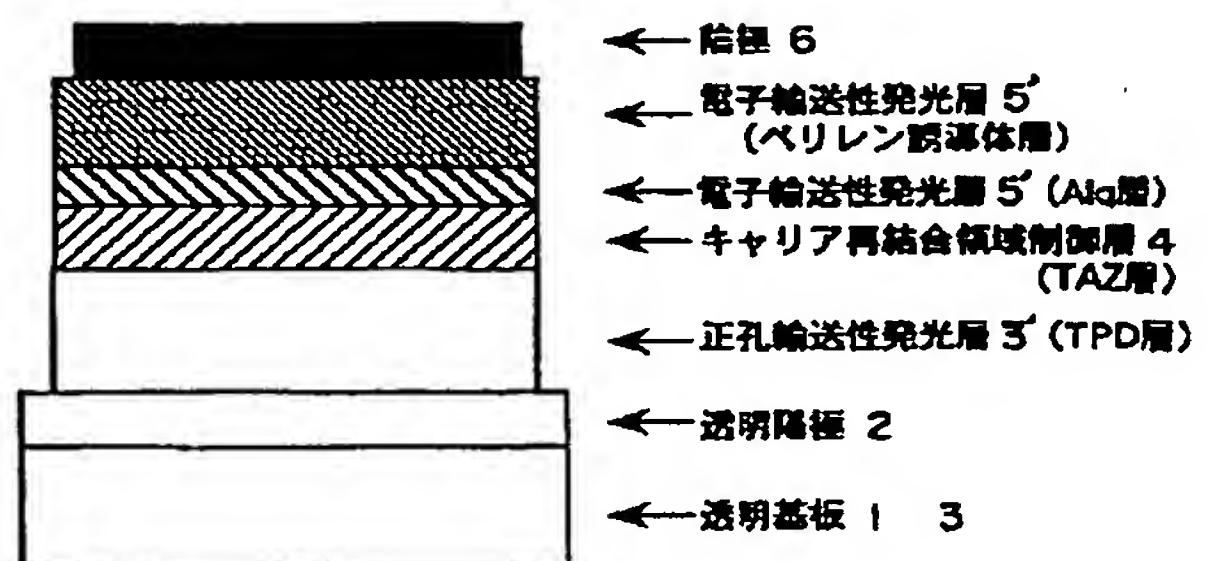
【図5】



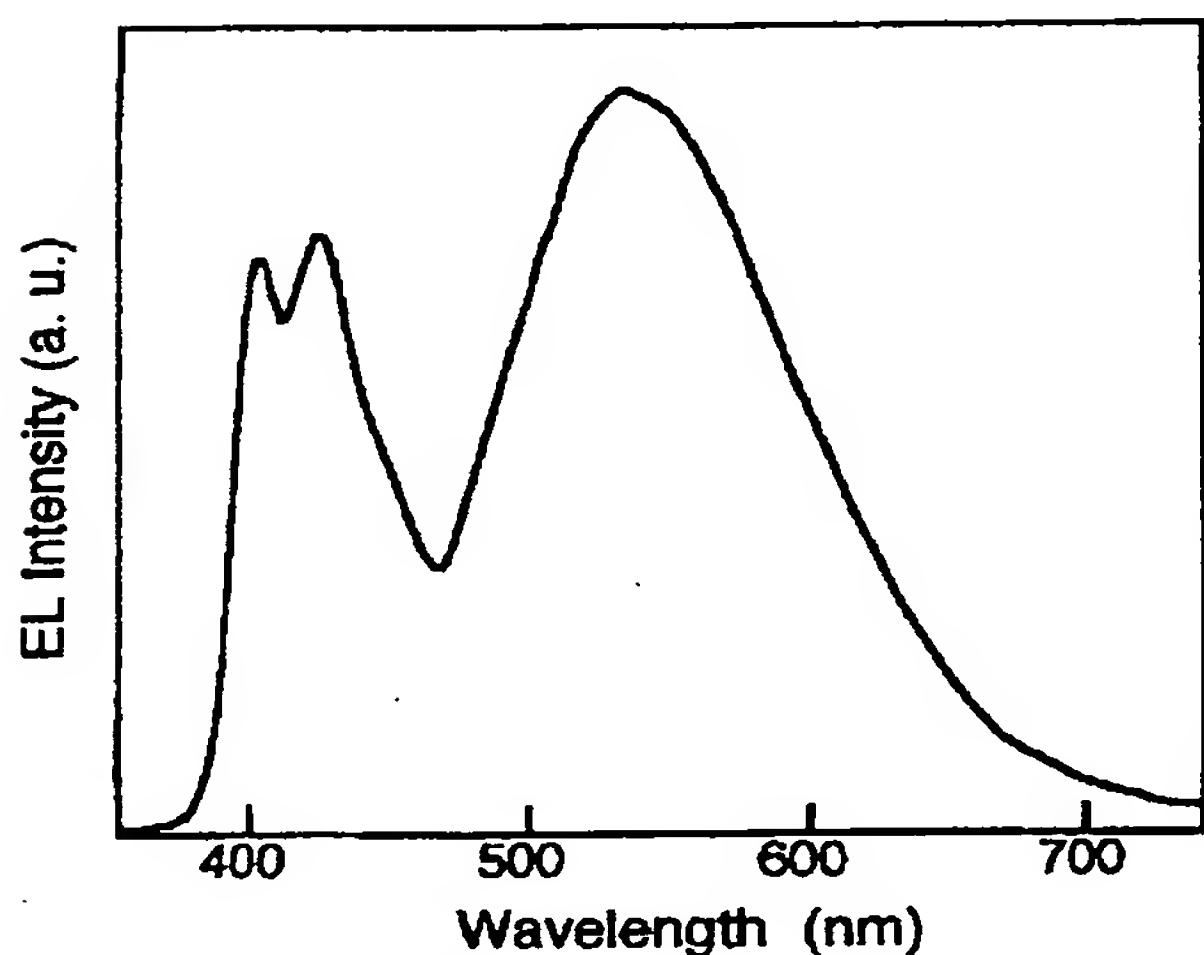
【図4】



【図6】



【図8】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.